

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO**



**Híbridos lamelares e hexagonais envolvendo  
Silício, Alumínio, Zircônio e Titânio:  
Síntese, caracterização e reatividade**

**Tese de Doutorado**

Robson Fernandes de Farias

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Campinas, São Paulo, Brasil.

Julho de 2000.



206015717

*No caminho da sabedoria te ensinei, e por veredas de retidão te fiz andar. Por elas andando, não te embaraçarão os teus passos; e se correres não tropeçarás (Provérbios 4: 11, 12).*

Na falta de obra de maior vulto, realmente digna de suas vidas e de seu exemplo, aos meus pais, Romeu (in memoriam) e Raimunda, ofereço, dedico e consagro este pequeno trabalho.

*Bem-aventurado o homem que acha sabedoria, e o homem que adquire conhecimento. Os seus caminhos são caminhos de delícias, e todas as suas veredas de paz. A sabedoria é a coisa principal; adquire pois a sabedoria, emprega tudo o que possuis na aquisição de entendimento. Dará à tua cabeça um diadema de graça e uma coroa de glória te entregará. (Provérbios 3: 13,17; 4: 7, 9).*

## **Agradecimentos**

Ao Prof. Claudio Airoidi, pela orientação.

Ao amigo Eduardo, pela acolhida quando cheguei em Campinas.

À CAPES, pela bolsa recebida.

À Liliane, pela ajuda nos cálculos cinéticos, e pelas lições de vida.

A todos os técnicos dos I.Q. da Unicamp, cujas mãos executaram muitos dos experimentos aqui reportados.

## **Resumo**

**Título: Híbridos lamelares e Hexagonais envolvendo Silício, Alumínio, Zircônio e Titânio: Síntese, Caracterização e Reatividade.**

**Doutorando: Robson Fernandes de Farias**

**Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi**

**Palavras-chave: híbridos, sílica lamelar, termoquímica, adsorção**

Utilizando-se sílica-gel amorfa, tetraetilortossilicato, tetrabutóxidos de alumínio, zircônio e titânio, bem como n-alquildiaminas neutras como precursores, uma série de vinte e nove híbridos inorgânico-orgânico foram obtidos, apresentando estrutura lamelar ou hexagonal.

Explorando-se a reatividade da sílica lamelar frente à sais de metais de transição, demonstra-se que esta matriz pode atuar como agente sequestrante para cátions metálicos em solução, conforme foi verificado para os íons divalentes níquel, cobalto e cobre.

Demonstra-se ainda que a adição de metais de transição afeta de forma significativa a estrutura da sílica lamelar, determinando ainda um aumento da estabilidade térmica da fase lamelar, acompanhado de uma concomitante diminuição da estabilidade da fase hexagonal. As amostras lamelares de sílica podem ser utilizadas ainda como precursores na obtenção de pós cerâmicos de elevada homogeneidade.

A estrutura da sílica lamelar pura ou dopada pode ainda ser afetada pela reação no estado sólido com brometo de potássio, ou pelo aumento da pressão externa.

Fica ainda demonstrada a possibilidade da obtenção de fluoretos de silício de elevada cristalinidade à partir de sílica-gel amorfa, bem como a possibilidade de obter-se óxidos mistos com estrutura lamelar ou hexagonal. Estes óxidos mistos apresentam, assim como a sílica lamelar, a capacidade de atuarem como agentes sequestrantes.

## **Abstract**

**Lamellar and Hexagonal hybrids involving Silicon, Aluminium, Zirconium and Titanium: Synthesis, Characterization and Reactivity.**

**Author: Robson Fernandes de Farias**

**Supervisor: Prof. Dr. Claudio Airoidi**

**Keywords: hybrids, lamellar silica, thermochemistry, adsorption**

By using tetraethylortosilicate, amorphous silica-gel, tetrabutoxyde of aluminium, zirconium and titanium, as well as n-alkyldiamnines as precursors, a series of twenty nine inorganic-organic hybrid materials, with lamellar or hexagonal structures were synthesized.

Is shown that lamellar silica samples can be sucessfully used as sequestrating agents for transition metals as verified for nickel, copper and cobalt cations. On the other hand, the metals addition can exerts remarkable influences on the structure and thermal stability of the doped samples. Solid state reaction with poatssium bromide, as well as the increase of external pressure, are two other factor that can be employed to affect the lamellar silica structure.

Is demonstrated that from amorphous silica-gel samples, lamellar silicon fluorides with a high crystallinity degree can be synthesized by employing a very simple and easy experimental procedure.

Lamellar or hexagonal mixed oxides which exhibit the sequestrating properties of lamellar silica can also be obtained by using the so-called neutral amine route, through the sol-gel process.

## **Resumo curricular**

**Robson Fernandes de Farias**

- Licenciado em química (1991) e mestre em físico-química (1993) pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN.
- Desde 1994 é professor do Departamento de Química da Universidade Federal de Roraima, UFRR.
- Membro do Conselho Diretor Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria, ABRATEC, no biênio 1998-2000.
- Secretário regional da Sociedade Brasileira de Química, SBQ, em Roraima.
- Possui 26 comunicações apresentadas em congressos nacionais e 22 em congressos internacionais.
- Possui 21 artigos publicados em periódicos nacionais e 18 artigos publicados em periódicos internacionais.
- Membro da New York Academy of Sciences e da American Chemical Society.
- Possui 1 livro publicado: Química, Ensino & Cidadania, Edição do autor, Campinas, São Paulo, 1999. Registrado no Escritório de Direitos Autorais, EDA da Biblioteca Nacional, sob o nº 185.952, livro 317, folha 106.

## **Conteúdo da tese já publicado**

1. R.F. de Farias, C. Airoidi, Effect of addition of divalent transition metal chlorides on the structure and thermal stability of lamellar silica synthesized by the neutral amine route, *J. Solid State Chem.*, 149 (2000) 113.
2. R.F. de Farias, C. Airoidi, Mechanically induced structural modifications in metal-doped lamellar silica, *J. Non-Cryst. Solids*, 261 (2000) 181.
3. R.F. de Farias, C. Airoidi, Síntese e reatividade de sílica lamelar, *Quím. Nova*, 23 (2000) 88.
4. R.F. de Farias, C. Airoidi, Spherical particles of titania-zirconia of hexagonal structure form a neutral amine route, *J. Colloid Interf. Sci.*, 220 (1999) 255.
5. R.F. de Farias, C. Airoidi, Thermogravimetry as a reliable tool to estimate the density of silanols on a silica gel surface, *J. Thermal Anal.*, 53 (1998) 751.
6. C. Airoidi, R.F. de Farias, Inorganic-organic hybrids of silicon fluorides of high crystallinity, *J. Fluorine Chem.*, 103 (2000) 53.
7. R.F. de Farias, C. Airoidi, Thermochemical features of lamellar silica, copper, nickel and cobalt-doped forms synthesized from neutral amine route, *Colloids Surf. A.*, (2000), no prelo.
8. R.F. de Farias, L. Martínez, C. Airoidi, The decrease of interlamellar space of silica samples induced by external pressure, *J. Non-Cryst. Solids*, (2000), aceito.
9. R.F. de Farias, C. Airoidi., Synthesis and characterization of Si-Al, Si-Ti, Si-Zr, Al-Zr, Al-Ti and Al-Ti-Zr nanocomposites of lamellar and hexagonal structure, *J. Colloid Interface Sci.*, (submetido).

## Sumário

|   |           |
|---|-----------|
| Símbolos e abreviações.....   | iii       |
| Lista de tabelas.....   | v         |
| Lista de figuras.....   | vi        |
| <b>1. Introdução.....</b>   | <b>1</b>  |
| 1.1. Sílica-gel: aspectos gerais.....   | 1         |
| 1.2. O uso da sílica-gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais.....                         | 10        |
| 1.2.1. Adsorção em sílica-gel.....  | 12        |
| 1.2.2. O uso do agente sequestrante imobilizado.....  | 13        |
| 1.2.3. Considerações físico-químicas sobre a adsorção de metais em sílicas organofuncionalizadas.....           | 20        |
| 1.2.4. Breve comparação entre sílicas organofuncionalizadas e outros suportes com propriedades adsorventes..... | 22        |
| 1.3. Nanomateriais e sílica lamelar.....  | 23        |
| 1.4. Estudo cinético da termodegradação de sólidos por termogravimetria não-isotérmica.....                     | 27        |
| 1.5. Enfoque da tese.....   | 31        |
| <b>2. Objetivos.....</b>  | <b>32</b> |
| <b>3. Parte experimental.....</b>   | <b>34</b> |
| 3.1.1. Reagentes e solventes.....   | 34        |
| 3.1.1. Síntese da sílica lamelar.....   | 35        |
| 3.1.2. Síntese da sílica dopada com metais.....   | 35        |
| 3.1.3. Síntese de fluoretos de silício lamelares.....   | 37        |

|   |            |
|---|------------|
| 3.1.4. Síntese de óxidos mistos, lamelares e hexagonais, utilizando alcóxidos de silício, alumínio, zircônio e titânio..... | 37         |
| 3.2. Caracterização.....  | 39         |
| <b>4. Resultados e discussão.....</b>   | <b>41</b>  |
| <b>4.1. Sílica lamelar e sílicas dopadas.....</b>   | <b>41</b>  |
| 4.1.1. Difractometria de raios-X.....   | 41         |
| 4.1.2. Espectroscopia na região do Infravermelho e ressonância magnética nuclear de silício 29.....                         | 62         |
| 4.1.3. Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial.....  | 69         |
| 4.1.4. Adsorção e calorimetria.....   | 88         |
| 4.1.6. Cinética da termodegradação não-isotérmica de sílica lamelar.....  | 97         |
| <b>4.2. Fluoretos lamelares.....</b>  | <b>100</b> |
| 4.2.1. Difração de raios-X.....   | 100        |
| 4.2.2. Infravermelho e ressonância magnética nuclear de silício 29.....   | 112        |
| 4.2.3.<br>Termogravimetria.....   | 106        |
| 4.2.4. Cinética da termodegradação não-isotérmica de fluoretos lamelares.....   | 110        |
| <b>4.3. Óxidos mistos, lamelares e hexagonais envolvendo silício, alumínio, zircônio e titânio.....</b>                     | <b>113</b> |
| 4.3.1. Difractometria de raios-X.....   | 113        |
| 4.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho.....   | 122        |
| 4.3.3.<br>Termogravimetria.....   | 124        |
| <b>4.4. Reatividade mecânicamente induzida e modificações estruturais na sílica lamelar pura e dopada.....</b>              | <b>130</b> |
| <b>4.5. Sílica lamelar como precursor para pós cerâmicos.....</b>   | <b>135</b> |
| <b>5. Conclusão.....</b>  | <b>137</b> |
| <b>6. Referências.....</b>  | <b>139</b> |

## Símbolos e abreviações

SL = sílica lamelar obtida pela rota da diamina neutra.

SL5Cu = sílica lamelar dopada com 5,0 mmol de  $\text{CuCl}_2$ .

SL10Cu = sílica lamelar dopada com 10,0 mmol de  $\text{CuCl}_2$ .

SL15Cu = sílica lamelar dopada com 20,0 mmol de  $\text{CuCl}_2$ .

SL10Ni = sílica lamelar dopada com 10,0 mmol de  $\text{NiCl}_2$ .

SL10CuN = sílica lamelar dopada com 10,0 mmol de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

SL15CuN = sílica lamelar dopada com 15,0 mmol de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

SLCuAce = sílica lamelar dopada com 10,0 mmol de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .

SLCuBut = sílica lamelar dopada com 10,0 mmol de  $\text{Cu}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO})_2$ .

SLCuS = sílica lamelar dopada com 10,0 mmol de  $\text{CuSO}_4$ .

SLZn = sílica lamelar dopada com 10,0 mmol de  $\text{ZnCl}_2$ ;

SLCd = sílica lamelar dopada com 10,0 mmol de  $\text{CdCl}_2$ .

SLHg = sílica lamelar dopada com 10,0 mmol de  $\text{HgCl}_2$ ;

SLCo = sílica lamelar dopada com 10,0 mmol de  $\text{CoCl}_2$ .

SLMn = sílica lamelar dopada com 10,0 mmol de  $\text{MnCl}_2$ .

SLAgN = sílica lamelar dopada com 10,0 mmol de  $\text{AgNO}_3$ ;

SLCuFt = sílica lamelar dopada com 0,9 mmol de ftalocianina de cobre.

SLCr = sílica lamelar dopada com 10,0 mmol de  $\text{CrCl}_3$ .

SLZnHmpa = sílica lamelar dopada com 10,0 mmol de  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{hmpa}$

FL1 = fluoreto de silício lamelar obtido utilizando-se 1,12-diaminododecano como molécula modeladora.

FL2 = fluoreto de silício lamelar obtido utilizando-se 1,10-diaminododecano como molécula modeladora.

FL3 = fluoreto de silício lamelar obtido utilizando-se 1,8-diaminooctano como molécula modeladora.

TiZr = óxido misto, hexagonal, titânio-zircônio, obtido utilizando-se 1,12-diaminododecano como molécula modeladora.

SiAl = óxido misto, hexagonal, silício-alumínio, obtido pelo processo sol-gel, utilizando-se 1,12-diaminododecano como molécula modeladora.

AlZr = óxido misto, hexagonal, alumínio-zircônio, obtido pelo processo sol-gel, utilizando-se 1,12-diaminododecano como molécula modeladora.

AlTi = óxido misto, hexagonal, alumínio-titânio, obtido pelo processo sol-gel, utilizando-se 1,12-diaminododecano como molécula modeladora.

SiTi = óxido misto, hexagonal, silício-titânio, obtido pelo processo sol-gel, utilizando-se 1,12-diaminododecano como molécula modeladora.

SiZr = óxido misto, hexagonal, silício-zircônio, obtido pelo processo sol-gel, utilizando-se 1,10-diaminododecano como molécula modeladora.

AlTiZr = óxido misto, lamelar, alumínio-titânio-zircônio, obtido pelo processo sol-gel, utilizando-se 1,10-diaminododecano como molécula modeladora.

hmpa= hexametilfosforamida

TEOS= tetraetilortossilicato (ortossilicato de tetraetila)

TG = termogravimetria

DSC = calorimetria exploratória diferencial

SEM= microscopia eletrônica de varredura

FTIR = espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

$\alpha_{OH}$  = número de grupos silanóis por  $\text{nm}^2$  na superfície da sílica-gel.

DAD= 1,12-diaminododecano

## Lista de tabelas

|  |     |
|--|-----|
| Tabela 1. Entalpias, $\Delta H$ , e capacidade de adsorção máxima, $N^{\circ}$ , dos cátions cobalto, cobre e mercúrio (II) em etanol, acetona e água para algumas superfícies organofuncionalizadas, Sil-X (X= u= uréia; mu= metiluréia; dmu= dimetiluréia; piac= n-(2-piridil)acetamida e SH= mercaptopropil).....   | 18  |
| Tabela 2. Dados de difratometria de raios-X para as matrizes de sílica lamelar pura e dopada.....  | 42  |
| Tabela 3. Principais bandas na região do infravermelho para a 1,12-diaminododecano, DAD, e matrizes híbridas.....  | 66  |
| Tabela 4. Valores calculado e corrigido para o número de grupos silanóis por unidade de área, $\alpha_{OH}$ por termogravimetria, onde $m_i$ é a massa inicial da amostra e $m\%$ é o percentual de perda de massa devido à condensação dos grupos silanóis....  | 70  |
| Tabela 5. Resultados obtidos para as adsorções de $Co^{2+}$ , $Cu^{2+}$ e $Ni^{2+}$ em sílica lamelar obtida pela rota da diamina neutra. $C_i$ é a concentração inicial e $n_f$ é o número de moles adsorvidos (fixos).....   | 93  |
| Tabela 6. Entalpias de adsorção (consideradas seis medidas para cada amostra) para a adsorção de Co(II), Ni(II) e Cu(II) em soluções aquosas destes cátions.....   | 94  |
| Tabela 7. Parâmetros cinéticos associados à termodegradação de sílica lamelar obtida pela rota da diamina neutra.....  | 98  |
| Tabela 8. Parâmetros cinéticos, $E_a$ (energia de ativação), n (ordem de reação) e A (fator de frequência ou pré-exponencial) para a 1ª e 2ª etapas de degradação térmica não-isotérmica em atmosfera de argônio para fluoretos lamelares de fórmula geral $SiF_6 \cdot H_3N(CH_2)_nNH_3$ (n = 8, 10 ou 12). $\Delta t$ é o intervalo de temperatura em °C considerado para os cálculos e r é o coeficiente de correlação..... | 110 |
| Tabela 9. Dados de difratometria de raios-X para matrizes lamelares e hexagonais obtidas pelo processo sol-gel, envolvendo Si, Al, Zr e Ti.....  | 120 |

## Lista de figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 1. Grupos silanóis na sílica-gel: (a) silanol isolado; (b) silanóis vicinais e (c) grupo siloxano.....   | 4  |
| Figura 2. Processo de desidratação da sílica-gel mediante condensação de grupos silanóis.....   | 5  |
| Figura 3. Curva termogravimétrica de sílica-gel.....  | 6  |
| Figura 4. Representação esquemática da reação da superfície da sílica-gel com um agente sililante.....  | 8  |
| Figura 5. Representação esquemática da interação existente entre a molécula de aminopropiltrimetóxissilano e a superfície da sílica-gel após ancoragem..... | 10 |
| Figura 6. Representação de uma típica isotrema de adsorção.....   | 13 |
| Figura 7. Representação esquemática das reações entre sílicas modificadas com cloropropil e aminopropil com moléculas orgânicas.....                        | 15 |
| Figura 8. Representação de um complexo de Pd(II) suportado em sílica-gel organofuncionalizada.....  | 19 |
| Figura 9. Resumo esquemático do processo de síntese e subsequente reatividade dos ácidos silícicos.....   | 25 |
| Figura 10. Transições de fase em sólidos nanoporosos: lamelar → hexagonal e hexagonal → cúbico.....   | 26 |
| Figura 11. Difratogramas de raios-X típicos de materiais com estrutura lamelar, cúbica e hexagonal.....   | 27 |
| Figura 12. Representação esquemática de um hipotético processo de termodegradação.....  | 29 |
| Figura 13. Difratograma de raios-X de SL.....   | 43 |
| Figura 14. Micrografia eletrônica de varredura de SL, exibindo uma típica estrutura em camadas.....   | 44 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 15. Micrografia eletrônica de varredura de SL, ilustrando a estrutura sob forma de placas.....   | 44 |
| Figura 16. Representação esquemática da orientação das cadeias de 1,12-diaminododecano entre as camadas de sílica em SL.....  | 45 |
| Figura 17. Estrutura esquemática da orientação das cadeias de íons alquilamônio no interior do espaço interlamelar, na presença de diferentes densidade de carga no substrato inorgânico.....   | 45 |
| Figura 18. Difratoograma de raios-X de SL5Cu.....   | 46 |
| Figura 19. Difratoogramas de raios-X de SL (a); SL10Cu (b) e SL5Cu (c).....   | 47 |
| Figura 20. Representação esquemática da estereoquímica de coordenação proposta para os íons $\text{Cu}^{2+}$ ligados aos nitrogênios diamínicos na sílica lamelar SL10Cu. Representa-se também as considerações geométricas utilizadas para se estimar a distância média entre as cadeias das diaminas..... | 48 |
| Figura 21. Difratoogramas de raios-X de SL10CuN (a) e SL15CuN (b).....  | 49 |
| Figura 22. Difratoograma de raios-X de SLCd.....  | 50 |
| Figura 23. Difratoograma de raios-X de SLCo.....  | 51 |
| Figura 24. Difratoograma de raios-X de SLMn.....  | 51 |
| Figura 25. Difratoograma de raios-X de SLCr.....  | 52 |
| Figura 26. Difratoograma de raios-X de SLZn.....  | 54 |
| Figura 27. Difratoograma de raios-X de SLZnhmpa.....  | 54 |
| Figura 28. Difratoograma de raios-X de SLNi.....  | 56 |
| Figura 29. Difratoograma de raios-X de SLCuAc.....  | 56 |
| Figura 30. Difratoograma de raios-X de SLCuBut.....   | 57 |
| Figura 31. Difratoograma de raios-X de SLCuS.....   | 57 |
| Figura 32. Difratoograma de raios-X de SLHg.....  | 58 |
| Figura 33. Difratoograma de raios-X de SLAg.....  | 58 |
| Figura 34. Difratoograma de raios-X de SLCuFt.....  | 59 |
| Figura 35. Espectro na região do infravermelho da 1,12-diaminododecano.....   | 62 |
| Figura 36. Espectro na região do infravermelho de SL.....   | 63 |
| Figura 37. Espectro na região do infravermelho de SL10Cu.....   | 64 |
| Figura 38. Espectro na região do infravermelho de SL15Cu.....   | 65 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 39. Espectro na região do infravermelho de SiCuAce.....  | 67  |
| Figura 40. espectro na região do infravermelho de SLCuBut.....  | 68  |
| Figura 41. Espectro de RMN de <sup>29</sup> Si de SL15Cu.....   | 67  |
| Figura 42. Curva termogravimétrica de SL.....   | 71  |
| Figura 43. Curva DSC de SL.....   | 71  |
| Figura 44. Difrátogramas de raios-X de SL calcinado à 200 °C durante 30 minutos.....  | 73  |
| Figura 45. Difrátogramas de raios-X de SL calcinado à 80 °C durante 30 minutos.....   | 74  |
| Figura 46. Curvas termogravimétricas de SI (a) e SI10Cu (b).....  | 75  |
| Figura 47. Curva termogravimétrica de SL10Cu.....   | 76  |
| Figura 48. Curva termogravimétrica de SLNi.....   | 77  |
| Figura 49. Curva DSC de SLNi.....   | 77  |
| Figura 50. Curvas TG e DTG de SLCuAce.....  | 79  |
| Figura 51. Curva DSC de SLCuAce.....  | 79  |
| Figura 52. Curva TG de SLCuFt.....  | 80  |
| Figura 53. Curvas TG e DTG de SLCu10N.....  | 81  |
| Figura 54. Curvas TG e DTG de SiCuS.....  | 81  |
| Figura 55. Curvas TG e DTG de ALAg.....   | 82  |
| Figura 56. Curvas TG e DTG de SLCo.....   | 83  |
| Figura 57. Curvas TG e DTG de SLCr.....   | 83  |
| Figura 58. Curvas TG e DTG de SLZn.Hmpa.....  | 84  |
| Figura 59. Curvas TG e DTG de SLZn.....   | 85  |
| Figura 60. Curvas TG e DTG de SLCd.....   | 86  |
| Figura 61. Curvas TG e DTG de SLHg.....   | 86  |
| Figura 62. Entalpia de imersão em função da massa para SL10Cu.....  | 89  |
| Figura 63. Entalpia de imersão em função da massa para SL15Cu.....  | 90  |
| Figura 64. Entalpia de imersão em função da massa para a sílica amorfa contendo diaminododecano e dopada com 8,0 mmol de CuCl <sub>2</sub> .....    | 90  |
| Figura 65. Representação esquemática da interação proposta entre as cadeias das diaminas e o substrato inorgânico nos materiais FL1, FL2 e FL3..... | 101 |
| Figura 66. Difrátograma de raios-X de FL1.....  | 102 |
| Figura 67. Difrátograma de raios-X de FL2.....  | 102 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 68. Difratoograma de raios-X de FL3.....   | 103 |
| Figura 69. Micrografia eletrônica de varredura de FL1.....  | 104 |
| Figura 70. Espectro de infravermelho de FL1.....  | 105 |
| Figura 71. Espectro de RMN de $^{29}\text{Si}$ de FL1.....  | 105 |
| Figura 72. Curvas TG e DTG de FL1.....  | 107 |
| Figura 73. Curvas TG e DTG de FL2.....  | 107 |
| Figura 74. Curvas TG e DTG de FL3.....  | 108 |
| Figura 75. Distância interplanar em pm, como função do número de átomos de carbono, n, na cadeia de diamina, para fluoretos de silício lamelares de fórmula $\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3$ , n= 8, 10 ou 12..... | 109 |
| Figura 76. Difratoogramas de raios-X da matriz $\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_3$ calcinada à 200 (a) e 500 °C (b).....   | 111 |
| Figura 77. Difratoograma de raios-X de TiZr.....  | 113 |
| Figura 78. Micrografia eletrônica de varredura de TiZr tal como obtido.....   | 114 |
| Figura 79. Micrografia eletrônica de varredura de TiZr calcinado à 500 °C por 2h.....   | 114 |
| Figura 80. Micrografia eletrônica de varredura de TiZr calcinado à 200 °C por 2h.....   | 115 |
| Figura 81. Micrografia eletrônica de varredura de TiZr calcinado à 1200 °C por 2h.....  | 115 |
| Figura 82. Difratoograma de raios-X de SiAl.....  | 117 |
| Figura 83. Difratoograma de raios-X de SiTi.....  | 117 |
| Figura 84. Difratoograma de raios-X de SiZr.....  | 118 |
| Figura 85. Difratoograma de raios-X de AlTi.....  | 118 |
| Figura 86. Difratoograma de raios-X de AlZr.....  | 119 |
| Figura 87. Difratoograma de raios-X de AlTiZr.....  | 119 |
| Figura 88. Micrografia eletrônica de varredura de AlTi.....   | 121 |
| Figura 89. Espectro na região do infravermelho de AlZr.....   | 122 |
| Figura 90. Espectro na região do infravermelho de AlTi.....   | 123 |
| Figura 91. Espectro na região do infravermelho de AlTiZr.....   | 123 |
| Figura 92. Curva TG de TiZr.....  | 124 |
| Figura 93. Curva TG de AlZr.....  | 124 |
| Figura 94. Curva TG de AlTi.....  | 125 |
| Figura 95. Curva TG de SiAl.....  | 125 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 96. Curva TG de SiTi.....  | 126 |
| Figura 97. Curva TG de SiZr.....  | 126 |
| Figura 98. Curva TG de AlTiZr.....  | 127 |
| Figura 99. Difratoformas de raios-X da matriz TiZr calcinada à 200 (a) e 500 °C (b).....  | 128 |
| Figura 100. Difratoformas de raios-X de SLCuN (a) e SLCuNKBr (b).....   | 131 |
| Figura 101. Difratoformas de raios-X de SLCuS (a) e SLCuSKBr (b).....   | 131 |
| Figura 102. Difratoformas de raios-X da sílica lamelar pura tal como obtida (a) e após prensagem, durante 15 minutos, sob 10 toneladas (b)..... | 132 |
| Figura 103. Distância interplanar em função do tempo para a sílica lamelar pura prensada sob 10 toneladas.....                                  | 133 |

*A natureza não pode ser comandada,  
exceto ao ser obedecida.*

**Francis Bacon**

## 1. Introdução

### 1.1. Sílica-gel: aspectos gerais

Depois do oxigênio, o silício é o elemento mais abundante na crosta terrestre, ocorrendo ainda como elemento traço em muitos tecidos animais e vegetais, sendo ainda considerado como um elemento essencial para alguns organismos vivos [1].

A fase mineral é sempre a sílica amorfa, porém com diferentes graus de hidratação, sendo normalmente representada pela fórmula  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [1]. Apresenta ainda polimorfos como as formas  $\alpha$  e  $\beta$  do quartzo, além da tridimita, da coesita e da cristobalita [1].

A denominação para a sílica ( $\text{SiO}_2$ ) vem do latim *silex*, significando seixo, pedra, sendo que o nome para o elemento, silício, foi proposto por Thomas Thomson em 1831, com a terminação *on* (*silicon* em inglês) sendo empregada para manter a similaridade de sons entre os nomes dos outros elementos do grupo (e.g. carbono= carbon). O silício elementar tem a mesma estrutura do diamante [2].

Em botânica, chamam-se silicícolas às plantas como o castanheiro, que crescem em solos que contêm sílica. Na natureza o silício nunca é encontrado isolado, mas combinado com o oxigênio [1].

† O dióxido de silício pode ser natural ou sintético, cristalino (quartzo e cristobalita) ou amorfo. Silicatos do tipo  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SiO}_4$ ,  $[\text{BaTi}(\text{Si}_3\text{O}_9)]$  e o aluminossilicato caolinita,  $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ , são ainda compostos silícicos de ocorrência natural [1].

O cristal de rocha já era utilizado no antigo egipto para a manufatura de colares, vasos e córneas de estátuas. O quartzo cristalino é atualmente utilizado para controlar a frequência de quase todas as transmissões de rádio e televisão [2]

Embora Sir Humphry Davy acreditasse que a sílica não fosse um elemento químico, suas tentativas de decompô-la, isolando o silício, foram infrutíferas. Berzelius foi o primeiro a isolar o silício em 1823, sendo a primeira amostra cristalina deste elemento preparada por Henri Saint-Claire Deville em 1854. Atualmente, a forma mais utilizada para se obter silício puro, variando entre 96,0 e 99,0%, é através da reação:  $\text{SiO}_2 + \text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$  [2].

Os primeiros haletos de silício a serem sintetizados foram o  $\text{SiCl}_4$  (Berzelius, 1823) e  $\text{SiF}_4$ , (Scheele, 1771), sendo este último obtido pela dissolução de  $\text{SiO}_2$  em ácido fluorídrico. O primeiro organossilano, o etraetilssilano  $\text{SiEt}_4$  foi sintetizado em 1863 por C. Friedel e J.M. Crafts [1].

O silício encontra-se presente nos mais variados materiais de importância para a sociedade moderna tais como concreto, argilas, cerâmicas, vidros, dispositivos eletrônicos, células para captação de energia solar e materiais para uso médico e dentário. Sua importância na indústria eletrônica chegou a tal ponto de surgir o chamado vale do silício, região da Califórnia nos Estados Unidos onde concentra-se grande número de indústrias que utilizam o silício como matéria-prima.

As chamadas peneiras moleculares e uma de suas subclasses, os zeólitos, são exemplos de aluminossilicatos com grande importância em termos de aplicação, como ilustrado pela larga utilização de zeólitos como catalisadores heterogêneos.

Do ponto de vista químico, o silício apresenta notáveis diferenças em termos de comportamento em relação ao carbono, como ilustrado pela existência de numerosos silico compostos penta ou hexacoordenados, fenômeno geralmente explicado como consequência da participação dos orbitais 3d. O silício apresenta uma volatilidade significativamente maior do que o carbono, comportando-se como um semicondutor [2].

Os silicatos alcalinos exibindo estrutura lamelar com fórmula geral  $\text{M}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (M= Li, Na, K) podem também ser sintetizados, mediante reação de sílica-gel amorfa com hidróxidos de metais alcalinos. Promove-se

em seguida a troca iônica de  $M^+$  por  $H^+$ , obtendo-se os respectivos ácidos silícicos, que por sua vez podem ser utilizados na síntese de novos nanocompósitos [2].

Vários são os organossilanos que exibem atividade biológica, encontrando-se entre estes os silatrano, sendo exemplos desta classe de compostos o 1-(clorometil)silatrano e o 1-etoxisilatrano, os quais exibem atividade antitumoral [1].

As chamadas siliconas, polímeros formados pelo encadeamento alternado de átomos de oxigênio e silício, apresentam grupos orgânicos ligados ao silício, com fórmula geral  $R_2SiO$ , podendo ser isolados como líquidos oleosos, graxas ou resinas. Possuem aplicações como aditivos em produtos de limpeza, tintas, isolantes elétricos, ou ainda para confeccionar as tão famosas próteses, de larga utilização em cirurgia plástica estética, sobretudo para aumento de mamas.

Do ponto de vista toxicológico, merece destaque a silicose, doença pulmonar ocasionada pela inalação do pó de sílica, caracterizando-se pela presença de esclerose pulmonar múltipla, conduzindo à insuficiências respiratória e cardíaca, vitimando sobretudo operários de pedreiras e cerâmicas.

A sílica-gel é um polímero inorgânico, consistindo de grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior e de grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície [2], sendo a stishovita seu único polimorfo não patogênico [3-5].

Desde que Kiselev em 1936 descobriu a presença dos grupos hidroxila na superfície da sílica [6], muitos estudos foram desenvolvidos com o intuito de se calcular o número de grupos silanóis por unidade de área na sua superfície,  $\alpha_{OH} / OH \text{ nm}^{-2}$ .

Zhuravlev [7] estudando uma centena de diferentes amostras de sílica, através do método de troca de deutério acoplado à espectrometria de massa, concluiu que  $\alpha_{OH}$  é aproximadamente igual a  $5,0 \text{ OH nm}^{-2}$ . Este resultado independe da origem ou das características estruturais tais como: área superficial, tipos de poros, tamanhos de poros, empacotamento das

partículas e estrutura do esqueleto  $\text{SiO}_2$  da sílica analisada, chegando a considerar o valor de  $\alpha_{\text{OH}}$  como sendo uma constante físico-química.

A reatividade química da superfície da sílica é determinada principalmente pelos grupos hidroxila ou silanóis, os quais são fracamente ácidos, cuja acidez de Brønsted exibe um  $\text{p}K_a \sim 7$  [8], sendo que, os grupos silanóis podem ser classificados basicamente em três categorias : livres (isolados), geminais e vicinais, sendo estes últimos ligados por ligações de hidrogênio, conforme ilustrado na figura 1.

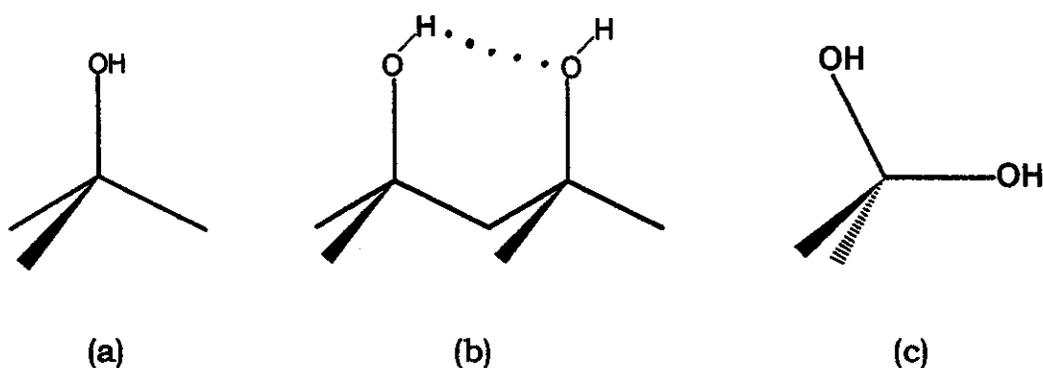


Figura 1. Grupos silanóis na sílica gel: (a) silanol isolado; (b) silanóis vicinais e (c) silanóis geminais.

A desidroxilação da superfície da sílica acontece em mais de uma etapa. Aquecendo-se até  $\sim 130$  °C, remove-se basicamente a água fisisorvida. Acima dessa temperatura, inicia-se a condensação dos grupos silanóis, produzindo água [2], conforme mostrado na figura 2, formando-se então grupos siloxanos.

Na figura 3 apresenta-se uma típica curva termogravimétrica de sílica-gel, evidenciando as duas principais etapas de perda de massa, a saber, saída de moléculas de água fisisorvida, até aproximadamente 100 °C, e saída de moléculas de água resultantes da condensação dos grupos silanóis, a partir de 100 °C.

Uma pequena quantidade de grupos hidroxila livres está presente na superfície da sílica à baixas temperaturas de pré-tratamento, mas, ao atingir-se aproximadamente 700 °C, a superfície passa a ser basicamente formada por grupos hidroxila livres [9] sendo que, acima de 800 °C, o processo de condensação dos silanóis é irreversível [10,11].

Quando totalmente hidratada a superfície da sílica assemelha-se à face 100 da cristobalita, na qual cada átomo de silício da superfície liga-se à dois grupos OH [12,13].

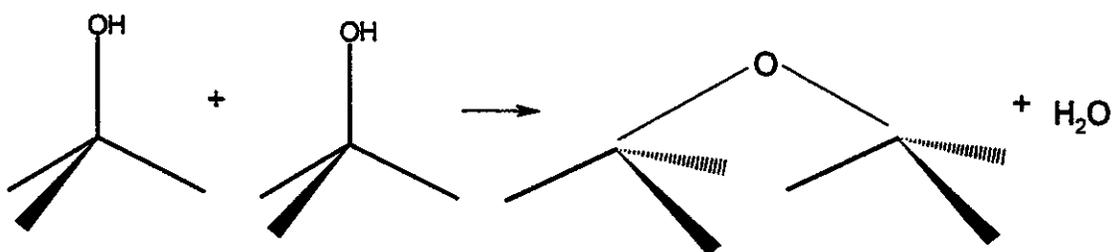


Figura 2. Processo de desidratação da sílica-gel mediante condensação de grupos silanóis.

Utilizando-se espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, FTIR, com detecção foto-acústica para estudar a modificação química da superfície da sílica com triclorossilano [14], constatou-se que o mesmo reage exclusivamente com os grupos hidroxila livres à temperaturas elevadas de pré-tratamento, também chamada de ativação. A mesma reação se processa parcialmente com os grupos hidroxila ligados, que permanecem no tratamento à baixas temperaturas. Porém, a reatividade dos grupos hidroxila livres não é afetada pela diminuição do raio dos poros, enquanto que os grupos ligados entre si por ligações de hidrogênio mostram-se menos reativos frente ao triclorossilano, à medida que decresce o raio dos poros [14].

Para a maior parte das moléculas adsorvidas, os grupos hidroxila livres costumam mostrar-se como sítios de adsorção mais fortes, sendo que,

à baixas pressões, estes sítios são responsáveis pela maior parte da adsorção ocorrida [15]. Os grupos siloxanos podem mostrar-se também como grupos reativos, como por exemplo na adsorção dissociativa de  $B_2H_6$  [16], sendo que, após uma adsorção dissociativa do diborano nos grupos siloxano, o borano reage com os grupos hidroxila da sílica, liberando hidrogênio.

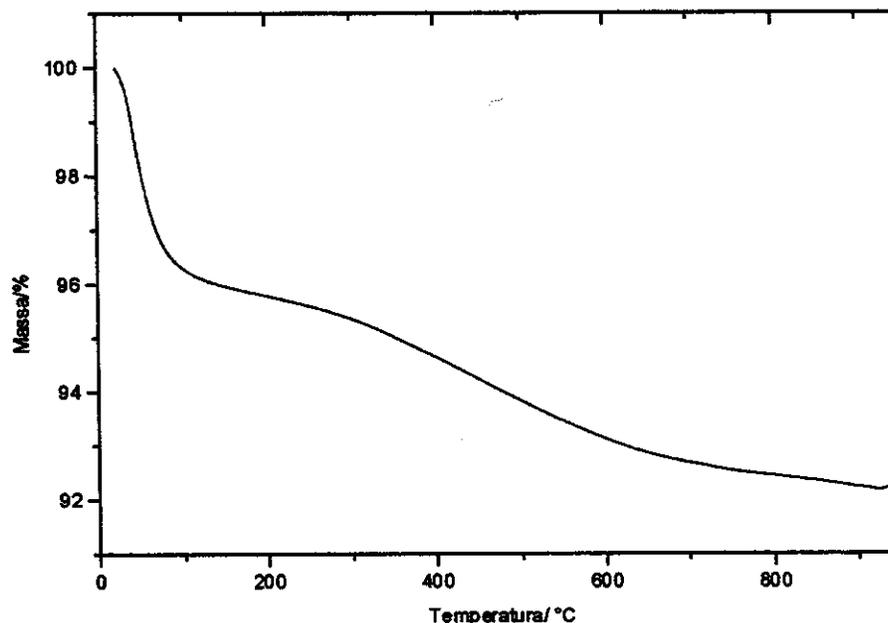


Figura 3. Curva termogravimétrica de sílica-gel amorfa.

A sílica-gel pode ser sintetizada pura [17], dopada [18] ou funcionalizada [19,20], utilizando-se o chamado processo sol-gel, podendo-se inclusive controlar o diâmetro das esferas [17] e a área superficial da sílica obtida [21], atingindo-se valores de até  $850 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  [17]. Pode-se ainda preparar sílica a partir de soluções supersaturadas de ácido silícico [22], sendo que a desidratação ou a presença de moléculas quimissorvidas exercem efeito marcante sobre as propriedades da sílica-gel [23].

Quando modificada através de organofuncionalização, a sílica-gel costuma ser utilizada como suporte para catalisadores [24-26], cromatografia [27-35] ou ainda como agente quelante para a complexação de metais em solução [36-44], sendo que, no caso de diaminas ligadas à

superfície, o poder sequestrante frente aos metais depende do número de grupos amino primários presentes e não da quantidade total de nitrogênio [45].

Um tipo de aplicação importante, trata do uso de organosilanos para produzir-se superfícies com propriedades antimicrobianas [46], para imobilização de enzimas em suportes sólidos [47] e para adsorver proteínas do sangue [48].

Através de estudos de fluorescência [49,50] constata-se que moléculas quimicamente ligadas à sílica microparticulada não encontram-se distribuídas homoganeamente, mas agrupadas em regiões de alta densidade.

A chamada sililação é o deslocamento de um hidrogênio ativo, usualmente em um grupo hidroxila, por um grupo organossilil. O agente sililante age como um intermediário capaz de promover a ligação de um material orgânico ou inorgânico à uma superfície mineral, obtendo-se com isso as vantagens da presença de grupos reativos em um substrato insolúvel [51]. Na maior parte das aplicações, é desejável que o agente sililante, seja resistente à remoção da superfície por solventes orgânicos ou água [51].

Os agentes sililantes, todos de natureza sintética [52], podem ser utilizados para reação com outros suportes inorgânicos que não a sílica [53,54], ou ainda misturados entre si produzindo uma rede polimérica capaz de encapsular enzimas [55,56], cuja reatividade pode ser induzida por radiação [57].

A reação entre a superfície da sílica e um agente sililante, pode ser genericamente representada como na figura 4. Em verdade, por razões de natureza estérica, o átomo de silício do agente sililante normalmente encontra-se ligado a no máximo dois átomos de oxigênio do substrato inorgânico [1].

O agente sililante pode ser representado quimicamente por  $(RO)_3Si(CH_2)X$ , sendo R um radical alquila, normalmente metila ou etila, e X uma função orgânica do tipo Cl, SH,  $NH_2$ , NCO,  $NH(CH_2)_2NH_2$ , etc. Assim, verifica-se que grande parte dos agentes sililantes já possuem em sua

composição centros básicos, capazes de funcionar como sítios de coordenação.

Na interação com o agente, a superfície torna-se recoberta, com formação de ligação covalente Si-C, como mostra a figura 4.

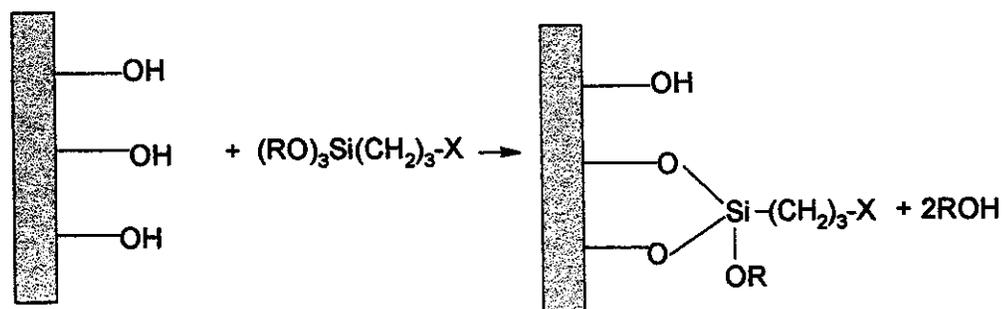


Figura 4. Representação esquemática da reação da superfície da sílica-gel com um agente sililante.

Todos os organossilanos comercialmente disponíveis, entre os quais se encontram o vinil  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ , o cloropropil  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ , o aminopropil  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  e o fenil,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ , têm três grupos reativos ligados ao silício, capazes de interagir com a superfície com a qual reagem [51], podendo-se, através da utilização de agentes sililantes com diferentes velocidades de reação frente à sílica, produzir-se um material com uma composição superficial diferente daquela existente no interior dos poros [58].

Nas reações com sílica, temperaturas na faixa de 120-200 °C são necessárias para promover a reação entre o alcoxissilano e a superfície [59], sendo que um tempo de cura de 3h, à uma temperatura de 353 K é considerado suficiente para atingir-se a máxima estabilização das ligações entre o alcoxissilano e a superfície da sílica [60].

As aminas, e compostos de estanho são catalisadores para a reação de alcoxissilanos com superfícies minerais. Silanos aminofuncionais são auto-

catalisadores, mas alcoxisilanos neutros são mais facilmente ligados na presença de pequenas quantidades de uma amina orgânica ou de um organossilano aminofuncional [51].

As fases ligadas preparadas à partir de organossilanos são totalmente imunes à hidrólise, devido à formação de ligações Si-O-Si [61], porém, a fim de prevenir a formação de grupos hidroxila livres nas moléculas dos organossilanos e seus polímeros, a reação entre estes e o substrato deve ser realizada em solventes secos [62-64]. Contudo, a presença de água adsorvida no substrato durante a reação, parece aumentar a reatividade total, particularmente no caso de etoxissilanos [65].

Na reação entre aminopropiltrióxissilano, APTS, que é um dos agentes sililantes mais utilizados) com sílica, uma monocamada é formada pela rápida adsorção de moléculas do silano na superfície, independentemente da concentração inicial de APTS [63], com cada molécula cobrindo uma área de 0,64 nm<sup>2</sup> [63]. Em virtude da presença do par de elétrons livre do átomo de nitrogênio, a sílica modificada com o APTS possui a capacidade de adsorver metais.

Uma representação esquemática da interação da molécula de aminopropiltrióxissilano com a superfície da sílica após ancoragem, é apresentada na figura 5.

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, (FTIR) ou reflectância difusa (DRIFT) costumam ser rotineiramente utilizadas para a caracterização da sílica organofuncionalizada [64,66-88], não apenas para caracterizar a presença das moléculas ancoradas na superfície, mas também para determinações quantitativas [89-91] ou para o estudo da cinética de reação [60,92-95]. Outra técnica comumente utilizada é a ressonância magnética nuclear com polarização cruzada, CP MAS (Cross polarization Magic-Angle Spinning) NMR de <sup>13</sup>C , <sup>15</sup>N e <sup>29</sup>Si [96-105], sendo que NMR de <sup>1</sup>H costuma ser utilizada para estudar-se a desidratação da superfície da sílica [106,107] .

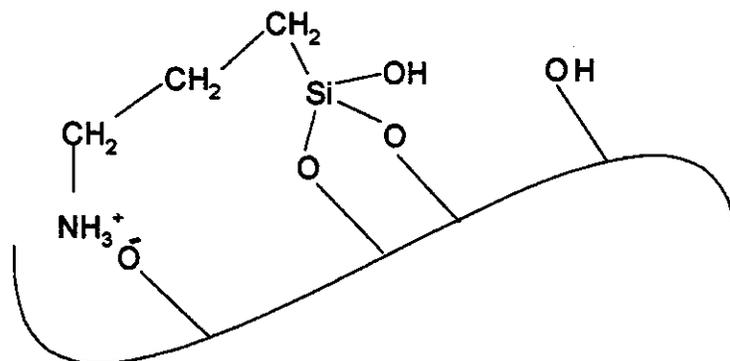


Figura 5. Representação esquemática da interação existente entre a molécula de aminopropiltrietóxissilano e a superfície da sílica-gel após ancoragem.

A espectroscopia Raman [108-109] , termogravimetria de alta resolução [110,111], Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) [18], microscopia eletrônica de varredura (SEM) [112], e a espectroscopia Auger, (AES) um dos tipos de espectroscopia de fotoelétrons [113], são também comumente utilizadas para a caracterização de sílicas. Outras técnicas são ainda empregadas em maior ou menor extensão.

## 1.2. O Uso da sílica-gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais

Como afirmado anteriormente, uma maneira de se explorar a reatividade dos grupos silanóis na superfície consiste na reação de sililação, onde um alcoxissilano passa a ser quimicamente ligado à superfície, cuja operação é denominada de organofuncionalização [114]. Este tipo de reação pode ser genericamente representada como na Figura 4.

O desenvolvimento do campo de síntese de novos agentes sililantes impulsionou o processo de organofuncionalização da superfície de sílica gel, sendo envolvidas uma variedade de funções orgânicas inseridas nas cadeias, as quais passam a ser ancoradas covalentemente no suporte. Desta forma, as propriedades destas sílicas modificadas quimicamente sofreram alterações, que puderam ser exploradas em várias atividades acadêmicas ou tecnológicas. Uma destacada utilização consiste no uso da molécula imobilizada como agente sequestrante para metais, que será focado aqui.

A grande vantagem da utilização da sílica organofuncionalizada contendo o agente sequestrante advém da possibilidade de reciclagem do substrato adsorvente, além de apresentar propriedades relacionadas à grande estabilidade térmica, acessibilidade dos centros reativos, insolubilidade em meios orgânicos e ainda, não apresenta inchamento em solventes orgânicos.

Para ter-se a molécula desejada sobre a superfície, promove-se primeiramente a reação entre a sílica gel e o agente sililante, que é seguida da reação desta superfície modificada com a espécie química a qual contém o grupo coordenante, sendo este método chamado de heterogêneo. Em caso inverso, ocorre inicialmente a reação entre a espécie coordenante e o agente sililante, cuja nova molécula passa a ser ancorada na superfície do substrato inorgânico, caracterizando o método homogêneo [11].

As moléculas mais comumente ancoradas apresentam oxigênio ou nitrogênio, ou mesmo ambos como centros de coordenação [11], além de enxofre, fósforo, etc., sendo que, dependendo da rota de síntese, estas espécies químicas podem comportar-se como mono ou polidentadas.

A adsorção de metais pelas sílicas modificadas pode ser efetuada em meio aquoso ou em solventes não aquosos, destacando-se principalmente o etanol e a acetona.

### 1.2.1. Adsorção em sílica-gel

De acordo com a IUPAC, a adsorção pode ser definida [115] como o enriquecimento de um ou mais componentes numa camada interfacial, podendo ocorrer tanto a fisissorção como a quimissorção. Quando os efeitos atrativos que ocorrem entre o substrato e o adsorbato são provenientes de interações do tipo van der Waals, temos a fisissorção [116], cuja entalpia de ligação substrato-adsorbato apresenta um valor entálpico médio de 20 kJ mol<sup>-1</sup>. Já a quimissorção [116] contrasta com o valor anterior, uma vez que as interações são de natureza iônica e/ou covalente entre o substrato e adsorbato, podendo chegar a um valor entálpico que varia de 250 a 500 kJ mol<sup>-1</sup>.

A quantidade de íons metálicos adsorvidos pode ser calculada utilizando-se a equação:  $n_f = [(C_i - C_s)/m] \times V$ , sendo  $n_f$  a quantidade de soluto adsorvido na matriz,  $C_i$  e  $C_s$  são as concentrações inicial e sobrenadante dos íons metálicos,  $m$  a massa de substrato e  $V$  o volume de solução empregado no experimento.

Um gráfico de  $n_f / \text{mmol g}^{-1}$  em função de  $C_s / \text{mol dm}^{-3}$  fornece um perfil típico de isoterma de adsorção, conforme ilustrado na Figura 6.

A isoterma obtida invariavelmente segue um modelo como o apresentado, mostrando uma saturação dos grupos básicos das moléculas ancoradas, pelos centros ácidos metálicos.

Para que se possa obter maiores informações a respeito do comportamento do sistema, normalmente é feito um ajuste dos dados à equação modificada de Langmuir:  $C_s/n_f = (1/n^s b) + (C_s/n^s)$ , a partir da qual pode-se obter a linearização da curva, que está também apresentada na mesma Figura 6. Nesta equação,  $n^s$  é a capacidade máxima de adsorção e  $b$  é uma constante relacionada à constante de equilíbrio. Estes parâmetros são determinados através dos coeficientes angular e linear da reta obtida no gráfico de  $C_s n_f^{-1} / \text{g dm}^{-3}$  em função de  $C_s / \text{mol dm}^{-3}$ . Por outro lado, o

emprego dos valores de  $b$  também permite o cálculo da energia livre associada ao processo de adsorção [117].

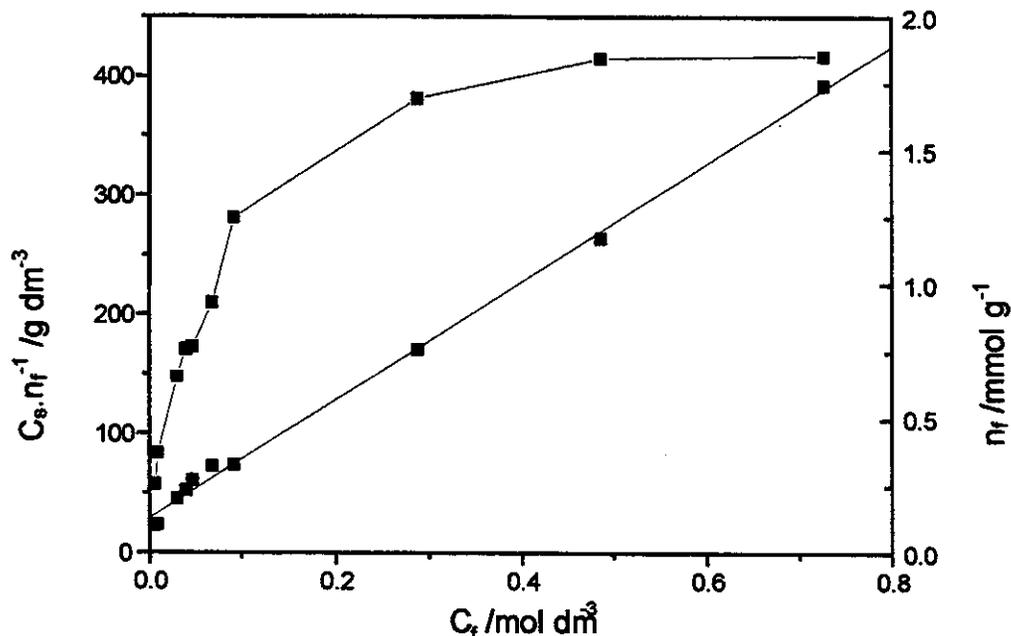


Figura 6. Representação de uma típica isoterma de adsorção,  $n_f$  em função de  $C_s$ , considerando-se sílica gel organofuncionalizada como substrato e íons metálicos como adsorbatos. A forma linearizada da curva,  $C_s \cdot n_f^{-1}$  em função de  $C_s$  foi obtida pela aplicação da equação modificada de Langmuir.

Em função da presença dos sítios ácidos de Brønsted [118,119], mesmo não estando organofuncionalizada, a sílica gel mostra-se capaz de adsorver as mais variadas espécies químicas [120-122], como álcoois [120], proteínas [121] e fosfatos biologicamente ativos [122].

### 1.2.2. O uso do agente sequestrante imobilizado

Os centros ácidos dos grupos silanóis da sílica gel são sensíveis à troca por íons metálicos. Um exemplo é o que acontece com o gadolínio e o

ítrio trivalentes [123], sendo que a força iônica da solução não afeta o perfil das isotermas de troca, porém, como é de se esperar, a extensão com que ocorre a troca depende do pH do meio reacional.

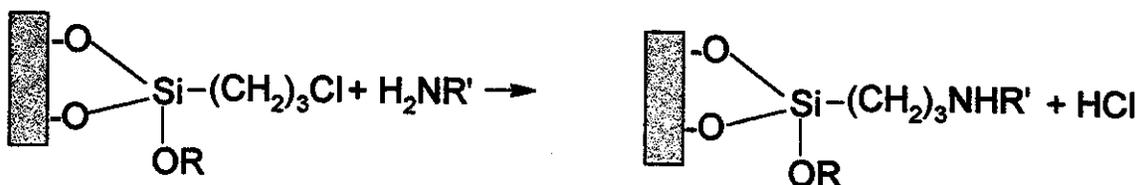
No processo de organofuncionalização da sílica gel podem ser incorporadas à sua superfície as mais variadas espécies, podendo ser simples ou complexas. No primeiro caso, tem-se os agentes sililantes encontrados comercialmente, que alocam na superfície funções químicas como haleto, cianeto, amina, etc. Já no segundo caso, são imobilizados polímeros condutores, tais como polianilina [124], além de fulerenos [125]. Este último é imobilizado mediante a prévia funcionalização da sílica com dietoximetilsilano. Com o auxílio de um precursor organossilano, torna-se possível também a imobilização de complexos [126], como por exemplo o  $(\text{CO})_2\text{Ni}[\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SiMe}_2\text{Oet}]_2$  [127].

Para explorar a capacidade de atuação do agente sililante na direta interação com cátions, os primeiros estudos mostram a organofuncionalização da sílica com alcoxissilanos, tal qual foram sintetizados, nos quais o grupo X pode ser amino, tiol, etc, conforme apresentado na Figura 4. Para efeito de ilustração, a Figura 5 contém uma representação esquemática da configuração da molécula de aminopropiltrióxissilano, após reação com a superfície da sílica. Como se nota, a flexibilidade da cadeia do agente imobilizado permite a interação do centro básico  $\text{NH}_2$  com o grupo silanol do polímero inorgânico.

A presença de centros nucleofílicos nos agentes sililantes confere à superfície da sílica organofuncionalizada a capacidade de sequestrar metais. Por outro lado, agentes sililantes precursores como o cloropropil,  $-(\text{CH}_2)_3\text{-Cl}$ , são utilizados apenas, com a finalidade de permitir a posterior reação entre a sílica organofuncionalizada e moléculas que apresentem centros nucleofílicos, como por exemplo, amidas [128].

Dentre os agentes sililantes mais utilizados a fim de produzir-se superfícies modificadas capazes de adsorver cátions, encontra-se o 3-mercaptopropiltrimetoxissilano [129,130]. Porém, as sílicas ancoradas com o

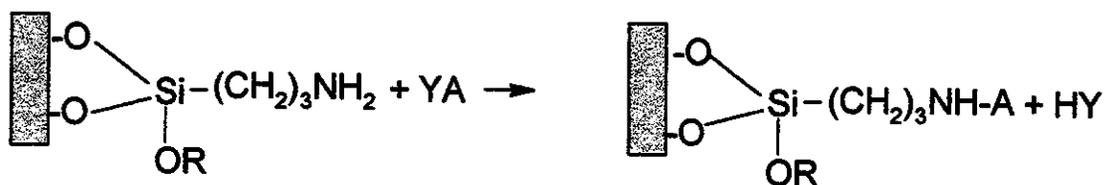
cloropropil e o aminopropil são mais amplamente utilizadas pelas facilidades em ampliar não só a cadeia orgânica, como também em aumentar o número de centros básicos na mesma, através de reações como as que estão representadas na Figura 7.



(a)

R = -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

NH<sub>2</sub>R' = NH<sub>2</sub>(CO)NH<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>-Py



(b)

R = -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

Y = Br, Cl

A = -C[(CO)CH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, -C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Cl, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>

Figura 7. Representação esquemática das reações entre as sílicas modificadas com 3-cloropropil (a) e 3-aminopropiltrimetóxissilano (b) com moléculas orgânicas.

A sílica organofuncionalizada com o grupo mercaptopropil mostra-se capaz de adsorver  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , sendo constatada a seletividade [129,130] frente aos íons  $\text{Hg}^{2+}$ . Em se utilizando amostras de sílica com diferentes porosidades e áreas superficiais, constata-se que a quantidade de íons  $\text{Hg}^{2+}$  adsorvidos aumenta até um máximo de  $0,59 \text{ mmol g}^{-1}$  de material [129].

Mediante a reação prévia da sílica-gel com o agente sililante 3-cloropropiltrimetoxissilano consegue-se imobilizar uréia e seus derivados na superfície da sílica, utilizando-se o método de síntese tanto homogêneo como heterogêneo [128]. Verifica-se que a seletividade da matriz frente a um dado íon metálico depende do solvente utilizado, considerando-se sempre um mesmo contra-íon para o cátion estudado. Diferentemente das sílicas modificadas com o grupo mercaptopropil [129,130], a sílica modificada com uréia [131] ou dimetiluréia [128] apresenta uma maior capacidade de adsorção frente a cobre e níquel [128] ou zinco e cobre [131], do que mercúrio.

Várias modificações da superfície da sílica foram feitas com ditiocarbamatos [132,133], tais como propilpiperazinaditiocarbamato [132], verificando-se a seguinte ordem de adsorção para cátions trivalentes:  $\text{Cr} > \text{Fe} > \text{Co}$ . Por sua vez, a matriz obtida pela reação entre a sílica modificada com N-(2-aminoetil-3-aminopropil) trimetoxissilano e dissulfeto de carbono apresenta a seguinte capacidade de adsorção frente a cátions divalentes:  $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Co}$ . A capacidade de adsorção diminui como consequência da relação metal:ligante para os complexos formados, sendo constatadas as razões 1:1 para cobre e zinco, já para níquel e cobalto esta relação passa a ser 1:2 e 1:3, respectivamente [133].

O uso de aminas com diferentes números de centros básicos ancoradas na superfície da sílica [134], sofrem influência na adsorção, tanto do solvente como dos contra-ânions dos cátions níquel, cobre e cobalto, quer na forma de cloreto, perclorato ou tetrafluoroborato, bem como na estrutura dos complexos formados. Estes fatores afetam a capacidade de adsorção dos

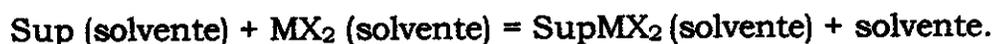
compostos obtidos, cuja estabilidade dos complexos aumenta a medida que aumenta o número de centros básicos [134].

De um modo geral, as matrizes modificadas demonstram grande tendência em adsorver cobre e apresentam baixa afinidade por cobalto. Porém, a sílica-gel modificada com pentano-2,4-diona [38] contrasta com este tipo de comportamento, pois mostra a seguinte ordem de afinidade:  $Zn^{2+} > Cu^{2+} = Co^{2+} > Ni^{2+}$ . Estes dados sugerem, novamente, a possibilidade de mediante a utilização conjunta de matrizes diferentemente modificadas, conseguir-se uma mistura de substratos altamente seletiva frente a íons metálicos específicos.

As sílicas organofuncionalizadas com acetilacetona [43] e acetilidrazina [42] têm em comum o fato de apresentarem uma maior afinidade por cobalto (II) do que por zinco (II), quer em acetona ou em etanol.

A influência do ânion pode ser observada na adsorção de  $Cu^{2+}$  pela sílica-gel modificada com 2-amino-1,3,4-tiodiazol [135], para a qual a adsorção de cobre (II) mostra-se na seguinte sequência para os contra-íons: cloreto > brometo > perclorato, quer em acetona ou em etanol, sendo maior no primeiro solvente.

O efeito interativo de vários cátions com moléculas contendo oxigênio, nitrogênio ou combinação de ambos centros básicos é menos pronunciado com enxofre, principalmente em meio não aquoso, sendo estes os exemplos mais típicos. Porém, é bastante limitado o número de estudos do ponto de vista energético e a Tabela 1 mostra apenas alguns dados para cobalto, cobre e mercúrio [43,128,131,136]. Para a reação do cátion, na forma  $MX_2$  com a superfície imobilizada em suspensão, Sup, em um determinado solvente, podemos escrever:



Este tipo de estudo requer primeiramente o conhecimento das isotermas obtidas através do sistema de batelada. Estes dados já ajustados ao modelo de adsorção de Langmuir são adaptados aos resultados das titulações calorimétricas.

Tabela 1. Entalpias,  $\Delta H$ , e Capacidade de adsorção máxima,  $N^s$ , dos cátions cobalto, cobre e mercúrio (II) em etanol, acetona e água para algumas superfícies organofuncionalizadas, Sil-X (X= u= uréia, mu= metiluréia, dmu= dimetiluréia, piac= n-(2-piridil)acetamida, SH= mercaptopropil).

| $MCl_2$ | superfície | solvente | $N^s/10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ | $\Delta H/ \text{ kJ mol}^{-1}$ | referência |
|---------|------------|----------|----------------------------------|---------------------------------|------------|
| Co      | Sil-dmu    | etanol   | 0,79                             | $-89,60 \pm 0,07$               | 128        |
|         |            | acetona  | 1,16                             | $70,79 \pm 0,11$                | 128        |
|         | Sil-u      | etanol   | 1,18                             | $-7,12 \pm 0,01$                | 131        |
|         |            | acetona  | 2,43                             | $25,51 \pm 0,08$                | 131        |
|         | Sil-mu     | acetona  | 1,13                             | $46,64 \pm 0,10$                | 128        |
|         | Sil-piac   | etanol   | 1,62                             | $-20,80 \pm 0,21$               | 43         |
| Cu      | Sil-dmu    | etanol   | 2,14                             | $1,02 \pm 0,01$                 | 128        |
|         |            | acetona  | 2,41                             | $-4,43 \pm 0,01$                | 128        |
|         | Sil-u      | etanol   | 2,34                             | $8,91 \pm 0,03$                 | 128        |
|         |            | acetona  | 2,63                             | $-28,38 \pm 0,04$               | 131        |
|         | Sil-SH     | água     | 0,81                             | $-80,12 \pm 1,09$               | 136        |
|         | Sil-piac   | etanol   | 1,24                             | $-127,98 \pm 1,28$              | 43         |
| Hg      | Sil-dmu    | etanol   | 1,61                             | $-43,94 \pm 0,05$               | 128        |
|         | Sil-piac   | etanol   | 1,66                             | $-80,66 \pm 0,81$               | 128        |
|         | Sil-u      | etanol   | 2,01                             | $5,21 \pm 0,01$                 | 131        |
|         | Sil-SH     | água     | 4,89                             | $-25,01 \pm 0,25$               | 136        |

Os efeitos térmicos desta titulação são também ajustados ao mesmo modelo de adsorção, que possibilita à obtenção dos valores de adsorção máxima, variação de entalpia e os correspondentes valores das constantes de equilíbrio.

Este último dado propicia o cálculo do valor de energia livre de Gibbs e conseqüentemente, a entropia do sistema. Os valores de  $\Delta G$  são sempre exotérmicos e portanto, expressam o comportamento espontâneo das reações de adsorção. Os valores entálpicos associados aos processos de adsorção são normalmente mais favorecidos em solventes não aquosos, sendo quase sempre mais exotérmicos em etanol do que em acetona. Também, devido à desolvatação tanto dos cátions como da própria superfície ancorada, durante o processo interativo, os sistemas passam a ser entropicamente favorecidos.

Assim, amostras comerciais de etanol [137], por exemplo, podem ser analisadas com relação aos íons Cu(II), Ni(II), Zn (II) e Fe (III), utilizando-se sílicas modificadas com grupos 3(1-imidazolil)propil obtendo-se resultados satisfatórios.

A adsorção de Pd(II) [138-144] em sílicas organofuncionalizadas tem a capacidade de adsorver quantidades que variam de  $1,4$  a  $3,0 \times 10^{-4}$  mol de Pd(II) por grama de substrato. A representação esquemática de um complexo suportado [144] é apresentada na figura 8.

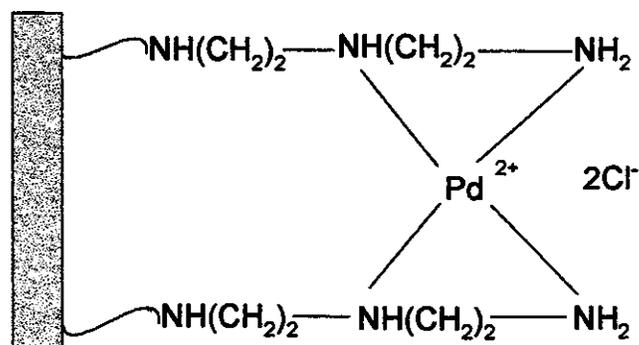


Figura 8. Representação de um complexo de Pd(II) suportado em sílica-gel organofuncionalizada.

O emprego de sílicas organofuncionalizadas já contendo complexos de níquel, zinco ou cobre suportados têm a capacidade de promover separações cromatográficas [145-149], mostrado-se eficaz na resolução de separações de misturas de aminas aromáticas [145], éteres e nitroalcanos [147].

Uma nova fase estacionária foi preparada a partir de sílica imobilizada com etilenodiamina [150]. A mesma foi aplicada na separação de componentes de misturas sintéticas de aminas aromáticas e hidrocarbonetos polinucleares, através de cromatografia líquida de alta eficiência. Entretanto, a separação é afetada pela complexação dos centros básicos dos grupos pendentes pelo cobre (II). Quando a complexação ocorre, os grupos silanóis da sílica ficam mais expostos, resultando em uma fase mais polar, fato que é facilmente elucidado pelo espectro de ressonância magnética nuclear de silício 29. Na complexação as ligações de hidrogênio silanol-amina são rompidas, para formar ligações cobre-nitrogênio dos grupos pendentes. Conseqüentemente, a ordem de eluição dos compostos muda na presença da fase complexada com cobre, resultando em melhor separação das aminas aromáticas [150].

Os cátions, ferro (III) [151,152], chumbo (II) [153], manganês (II) [154], estrôncio e cálcio (II) [155], platina (IV) [155], lantânio e európio (III) [156], são íons também possíveis de serem separados mediante pré-concentração em sílicas organofuncionalizadas.

### **1.2.3. Considerações físico-químicas sobre a adsorção de metais em sílicas organofuncionalizadas**

A ressonância paramagnética de elétrons (EPR) foi usada para estudar-se os adutos resultantes da reação entre complexos cobre-ditiocarbamatos suportados [157] em sílica e moléculas contendo enxofre, nitrogênio ou oxigênio como átomo doador, tais como piridina, dibutilamina, morfolina e piperidina, verificando-se que a reatividade entre estas últimas

moléculas e os complexos suportados, é governada por seus valores de pKa. Para  $pK_a > 5$ , constata-se a formação de aduto, cuja geometria é função do tempo de reação. Por outro lado, as bases que apresentam valores de pKa menores que zero, não reagem com os complexos suportados.

Utilizando-se sílica amodificada com etilenodiamina como adsorvente, numa tentativa de correlacionar as propriedades do adsorvente, da espécie adsorvida, bem como o pH da solução em que se processa a adsorção, e tendo como base a lei da ação das massas, chegou-se à seguinte equação [139]:

$$\log \beta - pK = \log \alpha D - pH - \log C_L$$

sendo K a constante de basicidade do grupo complexante,  $\beta$  a constante de estabilidade do complexo formado entre o íon adsorvido e o grupo adsorvente, o pH considerado é o pH da solução, D o coeficiente de distribuição dos íons e  $C_L$  a concentração dos grupos complexantes no substrato.

Assim, demonstra-se que, o pH do meio, a concentração do cátion a ser sequestrado e o número de sítios de coordenação disponíveis no substrato, bem como a basicidade deste sítio coordenante, irão determinar a estabilidade termodinâmica do complexo formado, interferindo portanto na seletividade da matriz híbrida. A equação acima pode ser convenientemente utilizada para a estimativa das constantes de estabilidade dos complexos formados, em função do pH, ou para selecionar as condições ótimas para a pré-concentração e separação de íons, desde que sejam conhecidas as constantes de estabilidade. Por outro lado, as constantes de equilíbrio para os compostos formados, e portanto as capacidades de adsorção, dependem do solvente utilizado [43, 135, 158].

Para a adsorção de  $Cu^{2+}$  em sílica modificada com 2-amino-1,3,4-tiadiazol [135] por exemplo, verifica-se que as constantes de estabilidade dos complexos formados são maiores em acetona do que em etanol, estabelecendo-se a sequência:  $Cl^- > Br^- > ClO_4^-$ .

#### **1.2.4. Breve comparação entre sílicas organofuncionalizadas e outros suportes com propriedades adsorventes**

Além da sílica gel organofuncionalizada, outros substratos, tais como os polímeros orgânicos quitina [159] e quitosana [160], zeólitos naturais [161], argilas naturais tais como bentonita [162], amostras de latosolo vermelho [163] ou carvão ativado [164] mostram-se capazes de adsorver metais. O processo de retirada de metais da solução, pode se dar mediante processo de complexação, tal como ocorre nas sílicas organofuncionalizadas, ou mediante processo de troca-iônica, em que o íon removido da solução é substituído por outro fornecido pelo substrato.

Os minerais tais como magadiita [165], montmorilonita [166-169], caolinita [170] e mica [171], mostram-se ainda como trocadores catiônicos.

À partir das isotermas de adsorção frente ao cobre, obtidas para amostras de quitosana modificadas com glutaraldeído [160], mostra-se que o mesmo aumenta a capacidade de adsorção da quitosana, levando-se em conta uma amostra natural utilizada para análise. Contudo, a mostra de quitosana sintética utilizada para modificação com glutaraldeído, exhibe maior capacidade de adsorção do que as amostras modificadas. As capacidades de adsorção variam entre 0,10 e 0,45 mmol g<sup>-1</sup>, sendo portanto comparável à capacidade exibida pela maioria das amostras de sílica modificadas.

A zeólita natural clinoptilolita [161], exhibe, frente à Cu<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup>, capacidades de troca de 0,56 e 0,25 meq g<sup>-1</sup>, respectivamente, sendo que as fases sódica e amoniacal apresentam capacidades de troca significativamente aumentadas, chegando-se a duplicar a capacidade, em relação à zeólita virgem.

Amostras naturais ou quimicamente tratadas de bentonita [162], mostram-se eficientes na remoção de Cr<sup>3+</sup> de águas residuais de curtumes. Verifica-se que a bentonita tratada com ácido sulfúrico 3,0 mol dm<sup>-3</sup>

apresenta uma menor capacidade de troca do que a bentonita natural. A concentração de cromo chega a sofrer uma redução de 1850 para 25 ppm, dependendo das condições experimentais, com a água residual exibindo pH 5,0, estando adequada portanto para descarga.

O latossolo vermelho [163], rico em ferro, oriundo principalmente da magnetita, caolinita e gibsita, mostra-se como um trocador iônico frente aos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Na}^{+}$ .

A magadiita por sua vez [165], mostra-se como trocador frente ao par  $\text{H}^{+}/\text{Na}^{+}$ , com o processo de troca exercendo marcantes efeitos sobre a estrutura da matriz.

Um estudo recente [171], demonstrou que a forma sódica da mica, pode-se mostrar como excelente trocador iônico frente aos cátions divalentes Cd, Ni, Co, Mn e Zn, exibindo a seguinte ordem de seletividade:  $\text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} \approx \text{Co}^{2+} \approx \text{Cd}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ . As capacidades de troca são da ordem de 2,0 a 3,0 mmol  $\text{g}^{-1}$ .

### **1.3. Nanomateriais e sílica lamelar**

A chamada química do estado sólido, investiga uma variedade de sólidos inorgânicos e orgânicos, tanto cristalinos como amorfos. Nas últimas décadas, a química dos estado sólido tem despertado especial interesse em função da síntese dos chamados nanomateriais ou nanocompósitos.

Como exemplos de nanomateriais, podem ser citados os chamados compostos de intercalação, obtidos pela intercalação de uma espécie química, geralmente orgânica, em um hospedeiro, geralmente inorgânico [172], com estrutura 2D ou 3D [173-175].

Fosfanatos [176,177], fósforos [178-180], sulfatos [181] e óxidos [182-184], são exemplos de matrizes hospedeiras, as quais sofrem a intercalação das chamadas moléculas hóspede, produzindo os assim chamados nanocompósitos [185-190], que, por sua vez, apresentam propriedades

físicas e químicas diferentes daquelas apresentadas pelo hospedeiro ou pela molécula intercalada, quando consideradas separadamente [172, 191-193].

Os nanocompósitos híbridos do tipo inorgânico-orgânicos, com estruturas ordenadas, têm sido investigados em função de sua estabilidade química e estrutural, bem como as mais variadas possibilidades de utilização.

O uso do processo sol-gel para a obtenção de novos materiais tem aumentado nos últimos anos, sendo crescente o número de publicações em revistas especializadas [194]. Sílica [195-207], titânia [208], alumina [209] e vanádia [210], além de uma série de óxidos mistos [211-216] podem ser obtidos por esta via, produzindo-se, por exemplo, sensores [216] ou biosensores [207,210].

A produção de nanopartículas coloidais de ouro [217-219], o reforço estrutural de materiais poliméricos [220], a imobilização de complexos [221], a modificação de fulerenos [222,223] ou a produção de diversos materiais para aplicações ópticas [224] pode ainda ser obtida utilizando-se o processo sol-gel [194] como via de síntese.

Amostras lamelares de ácido silícico [225,226] podem ser obtidas à partir de silicatos lamelares de sódio ou potássio [227-232], promovendo-se a troca dos íons  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$  pelos íons  $\text{H}^+$ , provenientes de uma solução de HCl ou algum outro ácido inorgânico.

Para este tipo de material verifica-se que, quanto maior a cristalinidade, menor a estabilidade térmica [232], sendo a falta de reprodutibilidade das sínteses uma dificuldade a ser enfrentada [232]. A figura 9 apresenta, esquematicamente, um resumo do procedimento utilizado para a síntese e subsequente reação de intercalação em ácidos silícicos.

Uma forma atualmente investigada para a obtenção de sílica lamelar, é a promoção da hidrólise e policondensação do tetraetóxissilano (TEOS) [233-235] na presença de haletos de alquilamônio, utilizados como surfactantes, obtendo-se assim materiais cristalinos [236-243].

Esta estratégia de síntese pode ser utilizada não apenas para controlar a cristalinidade de sílicas, mas também de fosfatos [244] e outros materiais microporosos [245,246].

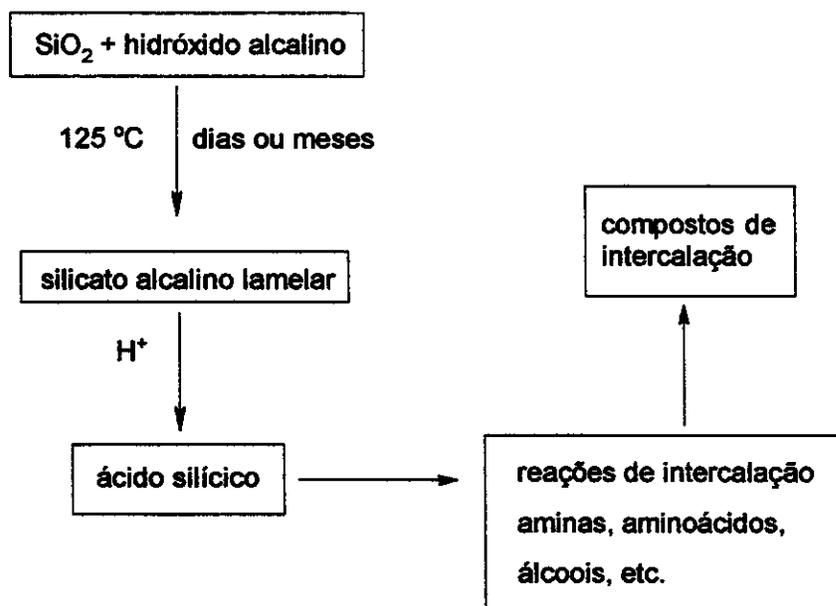


Figura 9. Resumo esquemático do processo de síntese e subsequente reatividade dos ácidos silícicos.

A utilização de haletos de alquilamônio pode conduzir também à formação de material hexagonal, dependendo das condições de síntese [247], sendo que a transição de fase lamelar para hexagonal, depende do pH do sistema reacional [243], ocorrendo não como uma transformação direta, mas sim pela dissolução da fase lamelar, seguindo-se então a cristalização da fase hexagonal [243].

A chamada rota da diamina neutra, que, como indicado pelo próprio nome, não utiliza espécies catiônicas, e sim diaminas neutras, usualmente com uma cadeia carbônica compreendendo de 8 a 16 átomos como moléculas modeladoras, "template", pode também ser utilizada para a obtenção de sílica lamelar [248-250].

Nas sínteses conduzidas mediante a utilização de moléculas modeladoras, fatores como quantidade de água e comprimento da cadeia carbônica da diamina mostram-se como determinantes para a estrutura que será exibida pelo material sintetizado. Como norma geral, a redução da quantidade de água no meio reacional conduz à formação de nanocompósitos com estrutura hexagonal, enquanto uma maior relação água/molécula modeladora, determina a formação de uma matriz lamelar [248-250]. Um aumento progressivo da espessura da camada de sílica pode ser observada à medida que se aumenta a relação TEOS/surfactante.

Representações esquemáticas das transições de fase lamelar → hexagonal e hexagonal → cúbica são mostradas na figura 10, sendo mostrados na figura 11 os difratogramas de raios-X típicos de materiais com estes três tipos de estrutura.

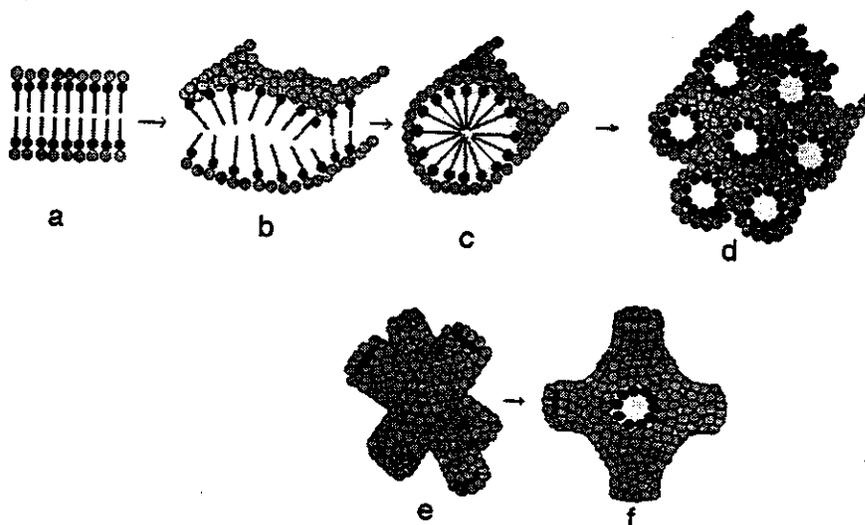


Figura 10. Transições de fase em sólidos nanoporosos: a-d, lamelar → hexagonal; e-f, hexagonal → cúbica.

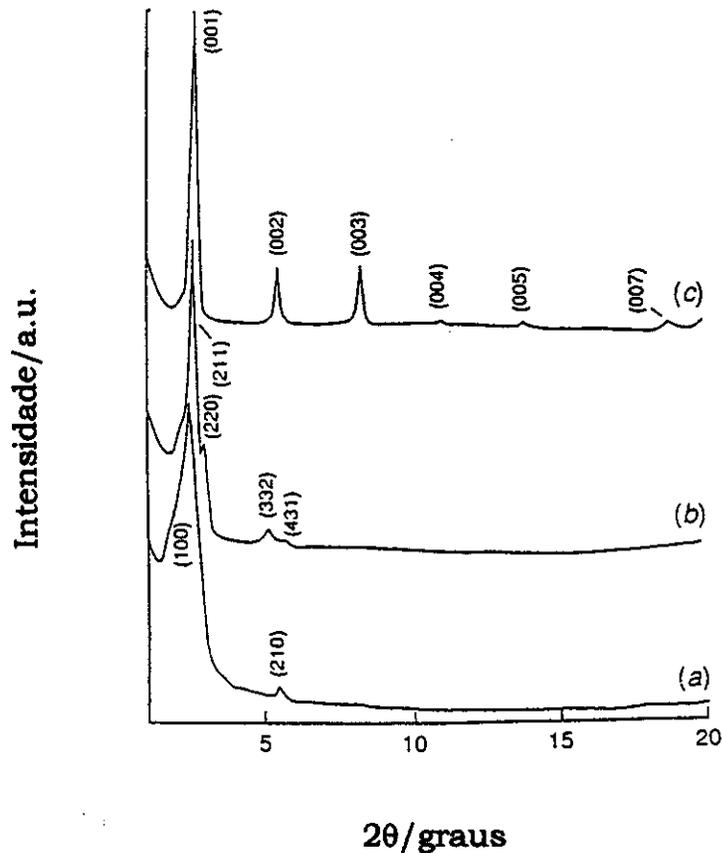


Figura 11. Difractogramas de raios-X típicos de materiais com estrutura: hexagonal (a), cúbica (b) e lamelar (c).

Sílica lamelar pode ainda ser obtida promovendo-se a hidrólise e policondensação de trietóxilquilsilanos com uma cadeia alquílica de 6 a 18 carbonos, com a distância interplanar do material obtido aumentando linearmente com o aumento da cadeia carbônica [251].

#### 1.4. Estudo cinético não isotérmico da degradação térmica de sólidos por termogravimetria

O estudo cinético da termodegradação de sólidos, pode ser efetuado utilizando-se dados de termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) ou análise térmica diferencial (DTA) [252], com a termogravimetria sendo uma das técnicas mais utilizadas.

A utilização prática das reações de termodegradação está entre as razões pelas quais um conhecimento mais aprofundado sobre os mecanismos destas reações tem se tornado objeto de grande interesse. Entre os exemplos de reações de termodegradação com interesse econômico pode-se citar a decomposição térmica dos carbonatos naturais e a desidratação de cristais, na manufatura de substâncias com superfícies ativadas.

A característica essencial de muitas reações no estado sólido, é que as transformações químicas ocorrem preferencialmente dentro de uma interface (zona) de reação, na qual formam-se os produtos sólidos, e através da qual devem difundir-se os produtos gasosos, caso existam. A expulsão de um produto durante a reação, como por exemplo a água volatilizada de um composto hidratado, é acompanhada por uma contração do resíduo sólido remanescente, uma vez que o produto sólido ocupa um volume menor do que o reagente a partir do qual foi derivado. Este tipo de reação normalmente deixa um resíduo que é microcristalino ou amorfo, cujas fissuras e/ou poros, constituem-se em via de escape para os produtos gasosos. Uma representação esquemática de um processo de termodegradação é mostrada na figura 12.

Vale a pena lembrar que, no caso de um processo de termodegradação, a zona de reação está definida pela zona de contato entre a amostra sólida e as paredes do forno ou do recipiente que contém a amostra, sendo a transferência de calor, portanto, fator de grande importância, assim como a vazão do gás de arraste, a fim de que os produtos gasosos possam ser retirados do sistema reacional o mais brevemente possível.

Muitas reações de interesse tecnológico ocorrem sob condições não isotérmicas, sendo portanto desejável obter-se métodos que permitam estudar-se cineticamente estas reações.

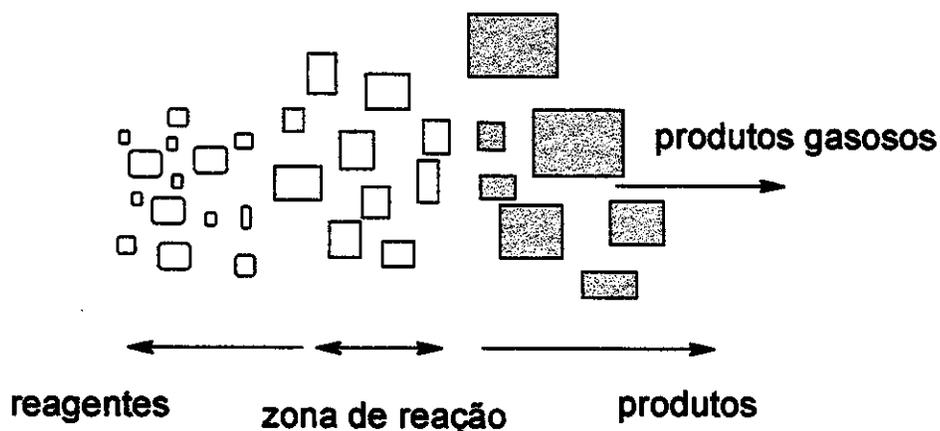


Figura 12. Representação esquemática de um hipotético processo de termodegradação

Pelo fato de utilizar pequenas quantidades de amostra, propiciar a realização de análises rápidas e sem a necessidade de etapas analíticas em que outros reagentes, além daquele de interesse estejam envolvidos, podendo-se efetuar uma análise direta da amostra de interesse, a termogravimetria tem se constituído em técnica preferencial para o estudo da termodegradação de sólidos. Evidentemente, os fatores que afetam a reprodutibilidade das curvas termogravimétricas, tais como granulometria e compactação da amostra, além de razão de aquecimento, podem exercer, em maior ou menor extensão, alguma influência sobre os valores dos parâmetros calculados.

Um estudo cinético por termogravimetria, compreende uma medida da variação de  $\alpha$ ,  $\alpha = (m_o - m) / (m_o - m_f)$ , sendo  $m_o$  a massa inicial e  $m_f$  a massa final da amostra. A medida da variação de  $\alpha$  pode ser efetuada com relação à temperatura (T), submetendo-se a amostra a uma taxa constante de

aquecimento, o que caracteriza o métodos não-isotérmico, ou com relação ao tempo (t), mantendo-se constante a temperatura da amostra, que é o método isotérmico [252].

Do ponto de vista prático, os métodos não isotérmicos são os mais facilmente empregáveis, uma vez que necessita-se de uma única curva para a realização dos cálculos. Já os métodos isotérmicos, requerem uma grande quantidade de curvas, obtidas em diferentes valores de temperatura, o que os torna mais demorados e laboriosos.

Com relação aos métodos não isotérmicos observa-se que, de um modo geral, os mais variados métodos, diferenciais ou integrais, fornecem valores bastante próximos para os parâmetros cinéticos. Em alguns casos, concordância entre os resultados obtidos por métodos isotérmicos e não isotérmicos pode também ser observada [252].

A análise cinética sob condições isotérmicas ou dinâmicas envolve a tentativa de relacionar os valores determinados experimentalmente de  $\alpha$ , t ou  $\alpha$ , T, com um determinado número de modelos cinéticos, baseados nos processos de nucleação e crescimento, difusão, ordem de reação, ou algum tipo de modelo geométrico para a interface reagente/produto. As expressões derivadas a partir desses modelos, podem ser expressas na sua forma integral:  $f(\alpha) = k(t-t_0)$ , ou diferencial:  $d\alpha/dt = k g(\alpha)$ , podendo-se, em função disso, classificar os métodos em integrais e diferenciais, respectivamente [252].

O efeito da temperatura é introduzido utilizando-se a equação de Arrhenius,  $k = Ae^{-E/RT}$ , sendo A o chamado fator pré-exponencial ou fator de frequência, E a energia de ativação para o processo considerado, R a constante dos gases e T a temperatura absoluta. Entre os métodos mais conhecidos, encontram-se os de Freeman e Carroll [253], Horowitz e Metzger [254], Rogers e Smith [255], Zsakó [256] e Blazejowski [257].

Do ponto de vista interpretativo, a energia de ativação é o parâmetro para o qual costuma-se obter uma maior facilidade de correlação com as

etapas de termodegradação, sendo os parâmetros ordem de reação,  $n$ , e fator de frequência ou pré-exponencial, de difícil interpretação/atribuição.

Em química inorgânica o estudo cinético da termodecomposição de sólidos é aplicado aos mais variados sistemas, tais como no estudo de compostos de coordenação [258, 259], decomposição de sais [260-262], hidróxidos [263] ou no estudo de óxidos e carbonatos [264- 266].

É ainda crescente na literatura, o número de trabalhos que se dedicam à elaboração de novos métodos [267-272], ou à revisão crítica e melhoramento dos métodos e procedimentos já existentes [273-279], mostrando que o estudo cinético da termodegradação de sólidos utilizando técnicas térmicas, encontra-se em plena expansão.

### **1.5. Enfoque da tese**

Tendo em vista a importância dos chamados materiais híbridos, quer em termos de pesquisa básica, ou em termos de potencialidade de utilização, o presente trabalho dedica-se à síntese, caracterização e estudo da reatividade de híbridos inorgânico-orgânico, obtidos através do processo sol-gel, empregando-se a chamada rota da diamina neutra.

Os elementos silício, alumínio, zircônio e titânio foram escolhidos como componentes do substrato inorgânico, tendo em vista o emprego dos óxidos destes elementos para os mais diversos usos, tais como em dispositivos eletroeletrônicos, como catalisadores ou suporte para catalisadores.

## 2. Objetivos

a) Investigar o efeito exercido pelos haletos e outros sais de metais de transição sobre a estrutura e a estabilidade térmica da sílica lamelar obtida pela rota da diamina neutra, com o intuito de estabelecer um procedimento experimental que permita controlar a estrutura dos materiais obtidos, bem como aumentar sua estabilidade térmica;

b) Determinar a potencialidade de utilização da sílica lamelar obtida pela rota da diamina neutra como agente sequestrante para metais em solução;

c) Investigar por calorimetria de solução os efeitos entálpicos envolvidos na adsorção de metais pela sílica lamelar, a fim de estabelecer possíveis correlações entre capacidade de adsorção/seletividade e modificações estruturais;

d) Estudar a reatividade, no estado sólido, da sílica lamelar dopada com brometo de potássio.

e) Efetuar, utilizando dados termogravimétricos, o estudo cinético da termodegradação não-isotérmica dos materiais lamelares obtidos, visando calcular a energia de ativação envolvida nas transições estruturais: lamelar → hexagonal; hexagonal → amorfo;

f) Verificar os possíveis efeitos exercidos pelo aumento da pressão externa sobre a estrutura da sílica lamelar;

g) Estudar a possibilidade de obtenção de óxidos lamelares ou hexagonais mistos utilizando alcóxidos de silício e de metais de transição, bem como diaminas neutras, como precursores, através do processo sol-gel;

h) Estabelecer vias alternativas de síntese para a obtenção de materiais lamelares utilizando diaminas neutras;

i) Determinar a confiabilidade da utilização da termogravimetria TG para a determinação da composição superficial de óxidos;

### **3. Parte experimental**

#### **3.1.1. Reagentes e solventes**

Cloreto de cobre (Aldrich).  
Cloreto de níquel (Vetec).  
Nitrato de cobre (Vetec).  
Sulfato de cobre (Vetec).  
Acetato de cobre (Vetec).  
Butirato de cobre (Vetec).  
Ftalocianina de cobre (Merck).  
Cloreto de zinco (Merck).  
Cloreto de cádmio (Merck).  
Cloreto de mercúrio (Merck).  
Cloreto de manganês (Merck).  
Cloreto de cobalto (Vetec).  
Nitrato de prata (Aldrich).  
Brometo de potássio (Merck).  
Cloreto de crômio (Vetec).  
Hexametilfosforamida (Merck).  
Tetraetilortossilicato (Aldrich).  
Tetrabutóxido de titânio (Aldrich).  
Tetrabutóxido de zircônio (Aldrich).  
Butóxido de alumínio (Aldrich).  
1,12-diaminododecano (Aldrich).  
1,10-diaminododecano (Aldrich).  
1,8-diaminooctano (Aldrich).  
2-propanol (Merck).  
Ácido fluorídrico (Aldrich).  
Sílica-gel (Aldrich).

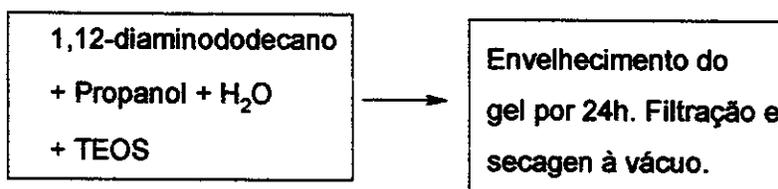
Água destilada.

### 3.1.2. Síntese da sílica lamelar

Todas as sínteses descritas a seguir foram efetuadas em sistema aberto (bécker de vidro), sem a necessidade de quaisquer condições especiais, tais como controle de umidade ou uso de atmosfera inerte.

Primeiramente foi sintetizada a sílica lamelar utilizando-se tetraetilortossilicato (TEOS) e diaminas neutras como precursores, através da chamada rota da diamina neutra, tendo sido promovidas algumas alterações em relação ao procedimento experimental descrito na literatura [249,250].

Numa síntese típica, 10,0 mmol de diaminododecano (DAD), foram dissolvidos em 0,5 mol de propanol e 3,3 mol de água destilada. À esta solução foram acrescentados 9,5 mmol de tetraetilortossilicato. Após aproximadamente três minutos da adição do TEOS, observa-se a formação de um gel branco e homogêneo. O gel assim obtido foi deixado em repouso por 24 h, após o que foi promovida filtração, com lavagens sucessivas com água destilada, seguindo-se secagem sob vácuo à 50 °C por 8 h. A matriz lamelar obtida será denominada SL. Esquemáticamente, teríamos:



### 3.1.3. Síntese da sílica dopada com metais

Para as matrizes dopadas, adotou-se a seguinte rota de síntese: 10,0 mmol de diaminododecano, foram dissolvidos em 0,5 mol de propanol e 3,3 mol de água destilada. À esta solução foram acrescentados 9,5 mmol de

tetraetilortossilicato. O gel obtido foi envelhecido por 48 h, promovendo-se em seguida a adição, sob constante agitação, de quantidades estequiométricas do sal do metal de transição.

Adições sucessivas do metal, seguidas de titulação de alíquotas do sobrenadante, utilizando-se solução padrão de EDTA ou cloreto de sódio foram efetuadas, até garantir-se que a quantidade de metal incorporada ao gel de sílica fosse a desejada. Os novos materiais obtidos são listados abaixo. SL representa a matriz lamelar de sílica, e o processo de dopagem realizou-se conforme anteriormente descrito, tendo-se:

SL5Cu = SL dopada com 5,0 mmol de  $\text{CuCl}_2$ .

SL10Cu = SL dopada com 10,0 mmol de  $\text{CuCl}_2$ .

SL15Cu = SL dopada com 20,0 mmol de  $\text{CuCl}_2$ .

SL10Ni = SL dopada com 10,0 mmol de  $\text{NiCl}_2$ .

SL10CuN = SL dopada com 10,0 mmol de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

SL15CuN = SL dopada com 15,0 mmol de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

SLCuAce = SL dopada com 10,0 mmol de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .

SLCuBut = SL dopada com 10,0 mmol de  $\text{Cu}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO})_2$ .

SLCuS = SL dopada com 10,0 mmol de  $\text{CuSO}_4$

SLZn = SL dopada com 10,0 mmol de  $\text{ZnCl}_2$ ;

SLCd = SL dopada com 10,0 mmol de  $\text{CdCl}_2$ .

SLHg = SL dopada com 10,0 mmol de  $\text{HgCl}_2$ ;

SLCo = SL dopada com 10,0 mmol de  $\text{CoCl}_2$ .

SLMn = SL dopada com 10,0 mmol de  $\text{MnCl}_2$ .

SLAgN = SL dopada com 10,0 mmol de  $\text{AgNO}_3$ ;

SLCuFt = SL dopada com 0,9 mmol de ftalocianina de cobre.

SLCr = SL dopada 10,0 mmol de  $\text{CrCl}_3$ .

SLZnhmpa = SL dopada com 10,0 mmol do aduto  $\text{ZnCl}_2\cdot\text{hmpa}$  (hmpa=hexametilfosforamida).

### 3.1.4. Síntese de fluoretos de silício lamelares

Os fluoretos de silício lamelares foram obtidos através de rota ainda não descrita na literatura, partindo-se de sílica-gel amorfa e diaminas neutras como precursores. Todas as sínteses foram efetuadas em capela, em bécker de polietileno, tendo-se em conta as características do ácido fluorídrico.

Numa síntese típica, 5,0 gramas de sílica gel amorfa e 10,0 mmol de 1,12-diaminododecano foram dissolvidas em ácido fluorídrico 40% apenas na quantidade mínima necessária para dissolver completamente a sílica-gel e a diamina neutra, sendo posteriormente promovida a mistura das duas soluções.

O gel formado foi envelhecido por 48 h, seguindo filtração, lavagem com água destilada e secagem sob vácuo à 60 °C por 8 h. O material obtido será chamado FL1.

Para os materiais FL2 e FL3, obtidos utilizando-se 1,10-diaminododecano e 1,8-diaminooctano, respectivamente, como moléculas modeladoras, igual procedimento de síntese foi utilizado. Para FL2 foi observada a formação de um gel, após mistura das soluções dos precursores, conforme acontecido para FL1. Para FL3 contudo, foi necessário promover-se a lenta evaporação do solvente, formando-se então o precipitado. Tal fato evidencia o efeito do comprimento da cadeia carbônica sobre a formação do híbrido lamelar.

Os materiais obtidos foram filtrados, lavados com água destilada e secos sob vácuo à 60 °C por 8 horas. Em suma, a composição do sistema reacional para os três materiais obtidos foram:

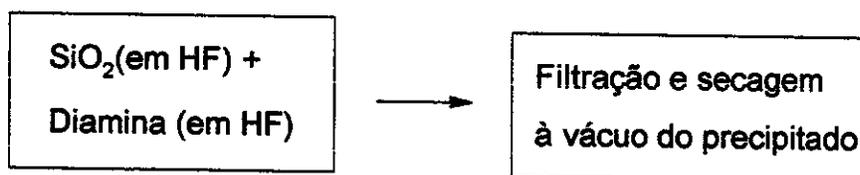
FL1 = 5,0 g de sílica gel amorfa (em HF) + 10,0 mmol de 1,12-diaminododecano (HF).

FL2 = 2,0 g de sílica gel amorfa (em HF) + 10,0 mmol de 1,10-diaminodecano (HF).

FL3 = 2,0 g de sílica gel amorfa (em HF) + 10,0 mmol de 1,8-diaminooctano (HF).

obtendo-se os hexafluorosilicatos de diamino docecano, decano e octano, respectivamente.

Esquemáticamente:



### **3.1.5. Síntese de óxidos mistos, lamelares e hexagonais, utilizando alcóxidos de silício, alumínio, zircônio e titânio**

Utilizando-se alcóxidos de zirconio, titânio e alumínio, além de TEOS, uma série de materiais foram obtidos, utilizando-se diaminas neutras ou surfactante (brometo de alquilamônio) como moléculas “template” a fim de obter-se materias lamelares ou hexagonais. Todas as sínteses foram efetuadas em bécker de vidro, sem o emprego de quaisquer condições especiais.

Numa síntese típica, a diamina neutra foi dissolvida em propanol ou uma mistura propanol/água, sendo em seguida adicionada a solução resultante da mistura, sob agitação, dos alcóxidos utilizados.

Os materiais obtidos utilizando-se diaminas neutras ou surfactante, foram deixados em repouso por 24 h, e então secos sob vácuo à 70 °C durante 8 h. Nas sínteses envolvendo alcóxidos de zircônio, titânio ou alumínio, a adição de água ao sistema reacional foi minimizada ou mesmo evitada, a fim de diminuir-se a velocidade do processo de hidrólise, uma vez que os alcóxidos de metais de transição, devido à menor eletronegatividade

do metal, serem mais susceptíveis a um ataque nucleofílico, reagindo mais rapidamente com a água do que os alcóxidos de silício [280,281]. As composições dos diversos sistemas reacionais para os materiais obtidos foram:

TiZr = 10,0 mmol de diaminododecano + 0,5 mol de propanol + 13,0 mmol de tetrabutóxido de zircônio + 13,0 mmol de tetrabutóxido de titânio.

SiAl = 10,0 mmol de diaminododecano + 1,0 mol de propanol + 20,0 mmol de TEOS + 20,0 mmol de secbutóxido de alumínio.

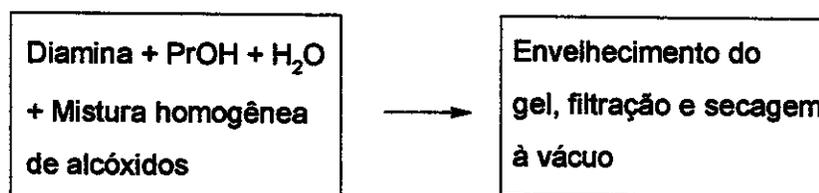
AlZr = 10,0 mmol de diaminododecano + 1,0 mol de propanol + 20,0 mmol de secbutóxido de alumínio + 14,0 mmol de butóxido de zircônio.

AlTi = 8,0 mmol de diaminododecano + 1,0 mol de propanol + 16,0 mmol de secbutóxido de alumínio + 12,0 mmol de butóxido de titânio.

SiTi = 10,0 mmol de brometo de dodeciltrimetilamônio + 0,5 mol de propanol + 0,6 mol de H<sub>2</sub>O + 11,0 mmol de TEOS + 7,0 mmol de butóxido de titânio .

SiZr = 10,0 mmol de diaminodecano + 0,5 mol de propanol + 0,3 mol de H<sub>2</sub>O + 22,0 mol de TEOS + 14,0 mmol de butóxido de zircônio.

AlTiZr = 60,0 mmol de diaminododecano + 3,0 mmol de propanol + 0,5 mmol de H<sub>2</sub>O + 7,0 mmol de tetrabutóxido de titânio, 7,0 mmol de tetrabutóxido de zircônio + 5,0 mmol de tetrabutóxido de alumínio. Esquemáticamente:



### 3.2. Caracterização

a) Os Espectros na região do infravermelho (FTIR), foram obtidos utilizando-se um equipamento Bomem. Todos os espectros foram obtidos em pastilhas de KBr, entre 4000-400 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

- b) Os difratogramas de raios-X foram obtidos em difratômetro Shimadzu, modelo XD3A, na faixa de 1,8 a 50 graus, utilizando-se radiação da linha  $K\alpha$  do cobre.
- c) As análises termogravimétricas foram efetuadas em termoanalisador Shimadzu TGA-50, sob atmosfera de argônio e razão de aquecimento de  $0,083\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ .
- d) As curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC), utilizando-se razão de aquecimento de  $0,083\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$  e sob atmosfera de argônio, foram obtidas num calorímetro exploratório diferencial Du Pont 2000.
- e) As micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas em num microscópio JEOL, modelo JSM T-300, operando numa voltagem de aceleração de 15 K eV.
- f) Os espectros de ressonância magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  (CP MAS), foram obtidos em equipamento Bruker AC 300/P, nas seguintes condições experimentais: tempo de repetição do pulso: 0,115 s; tempo de contato: 3,0 ms; acumulações: 17.857.
- g) As medidas de área superficial foram efetuadas, utilizando equipamento Flowsorb 2300 da Micromeritics Instrument Co.
- h) As medidas calorimétricas empregando-se calorimetria de solução, foram efetuadas utilizando um calorímetro isotérmico da Thermometrics, modelo LKB 2250, sendo empregada a chamada técnica de quebra de ampolas. Todas as medidas foram efetuadas à 298,15 K. Numa preparação típica, amostras com massa variando de 5,0 a 50,0 mg foram colocadas em uma ampola de vidro, que foi posteriormente selada, utilizando-se um maçarico. Cuidados especiais devem ser tomados, a fim de evitar-se possível degradação térmica da amostra, durante o processo de selagem da ampola.

## **4. Resultados e discussão**

### **4.1. Sílica lamelar e sílicas dopadas**

#### **4.1.1. Difractometria de Raios-X**

Para a sílica lamelar obtida pela rota da diamina neutra, bem como para as sílicas dopadas, os resultados obtidos através da difratometria de raios-X são de vital importância, uma vez que o efeito da adição de haletos e outros sais de metais de transição sobre a estrutura, bem como sobre a estabilidade térmica da sílica lamelar, obtida pela rota da diamina neutra, constitui-se em tema ainda não abordado na literatura.

Os resultados obtidos, principais picos de difração, e atribuições para os respectivos planos, acompanhados dos respectivos valores de  $d$ , encontram-se sumarizados na tabela 2.

Primeiramente, devemos considerar o difratograma de raios-X de SL, que foi utilizado como precursor para a obtenção das matrizes dopadas, e que é apresentado na figura 13.

A presença dos três picos de difração em valores de  $2\theta$  iguais a  $3.8^\circ$ ,  $7.3^\circ$  e  $11.5^\circ$ , correspondendo à valores de distância interplanar de 2,3, 1,2 0,7 nm respectivamente, confirmam a natureza lamelar do material obtido [190-193,224], sendo os respectivos picos atribuídos às difrações dos planos 001, 002 e 003, respectivamente [248-251].

A figura 14 apresenta uma micrografia eletrônica de varredura da sílica lamelar obtida, exibindo uma típica estrutura em camadas. Uma estrutura sob forma de placas também pode ser visualizada na figura 15, sendo ambas as imagens obtidas consistentes com um material de natureza lamelar.

O valor de distância interplanar obtido para o plano 001, ou seja, 2.3 nm, corresponde aproximadamente à soma dos comprimentos de duas cadeias de 1,12-diaminododecano.

Tabela 2. Dados de difratometria de raios-X para as matrizes de sílica lamelar pura e dopada.

| matriz   | 2 $\theta$ /graus    | d/nm                   | planos de difração   |
|----------|----------------------|------------------------|----------------------|
| SL       | 3,8; 7,3; 11,5       | 2,32; 1,21; 0,77       | 001; 002; 003        |
| SL5Cu    | 5,3; 5,7; 10,3; 11,1 | 1,66; 1,55; 0,86; 0,80 | 001; 220?; 002;      |
| SL10Cu   | 4,7; 5,8; 9,6        | 1,88; 1,52; 0,92       | 001; 220 ?; 002      |
| SL15Cu   | 5,1; 5,8; 10,4       | 1,73; ; 1,52; 0,84     | 001; 220 ?; 002      |
| SL10Ni   | 3,8*; 5,6; 11,4      | 2,32; 1,58; 0,78       | 001*; 001; 002       |
| SL10CuN  | 7,7; 12,8            | 1,15; 0,69             | 002; 003             |
| SL15CuN  | 7,7; 12,8            | 1,15; 0,69             | 002; 003             |
| SLCuAce  | 4,1; 6,4; 12,7       | 2,15; 1,38; 0,70       | 001; 220 ?; 003      |
| SLCuBut  | 4,1; 6,8; 9,8        | 2,15; 1,30; 0,90       | 001; 220?;           |
| SLCuS    | 4,0; 5,7; 11,6; 12,3 | 2,21; 1,55; 0,76; 0,72 | 001; 220?; 003*; 003 |
| SLZn     | 5,8; 6,7             | 1,52; 1,32             | 001; 220?            |
| SLCd     | 4,9; 9,7; 14,6       | 1,80; 0,91; 0,61       | 001; 002; 003        |
| SLHg     | 4,8; 9,6; 14,4       | 1,84; 0,92; 0,61       | 001; 002; 003        |
| SLCo     | 5,9                  | 1,50                   | 001                  |
| SLMn     | 5,8                  | 1,52                   | 001                  |
| SLAgN    | 4,8; 9,5; 11,5*      | 1,84; 0,93; 0,77; 0,73 | 001; 002; 003*       |
| SLCuFt   | 3,7; 6,8; 7,3*       | 0,24; 1,30; 1,21       | 001; 220? ; 002*     |
| SLCr     | 4,7; 5,8             | 1,88; 1,52             | 001; 220?            |
| SLZnHmpa | 3,8*; 5,7; 11,3      | 2,32; 1,55; 0,78       | 001*; 001; 002       |

\* Picos presentes na sílica lamelar não dopada.

Tal fato sugere que as cadeias da diamina encontram-se, no interior das lamelas, situadas verticalmente, uma após a outra, conforme representado esquematicamente na figura 16.

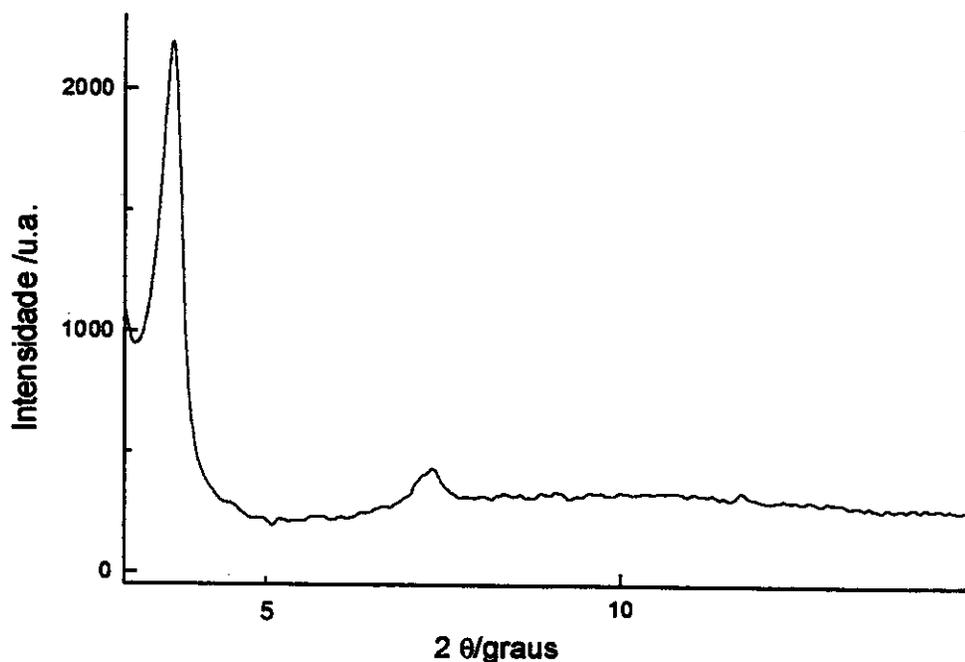


Figura 13. Difratograma de raios-X de sílica lamelar obtida pela rota da diamina neutra, SL.

Sabe-se que a distribuição de cargas no substrato inorgânico, bem como o comprimento da cadeia carbônica, terminam por determinar a orientação das moléculas modeladoras [172].

Para o caso de haletos de alquilamônio, um maior número de cargas negativas no substrato termina por conduzir a uma orientação vertical das cadeias, enquanto uma orientação horizontal é adotada, quando o número de cargas negativas no substrato é menor. Tal fato, ilustrado na figura 17, resulta evidentemente da tendência de uma máxima interação entre cargas negativas e positivas, presentes no substrato e nas moléculas modeladoras, respectivamente.

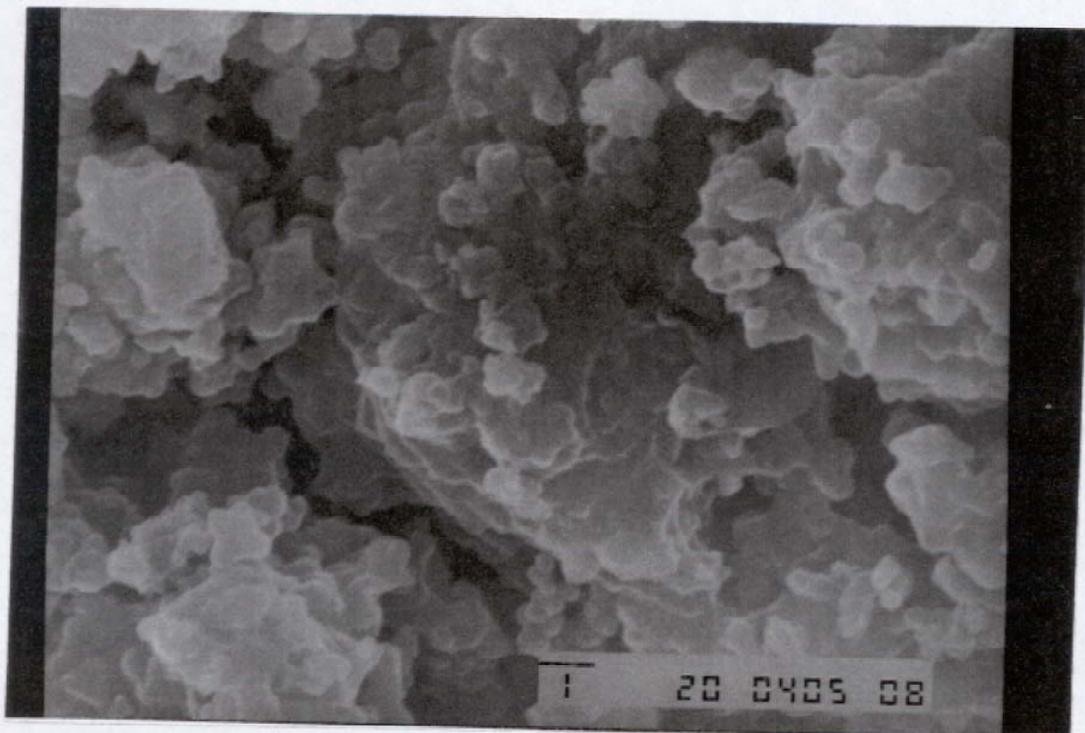


Figura 14. Micrografia eletrônica de varredura de sílica lamelar, exibindo uma típica estrutura em camadas.

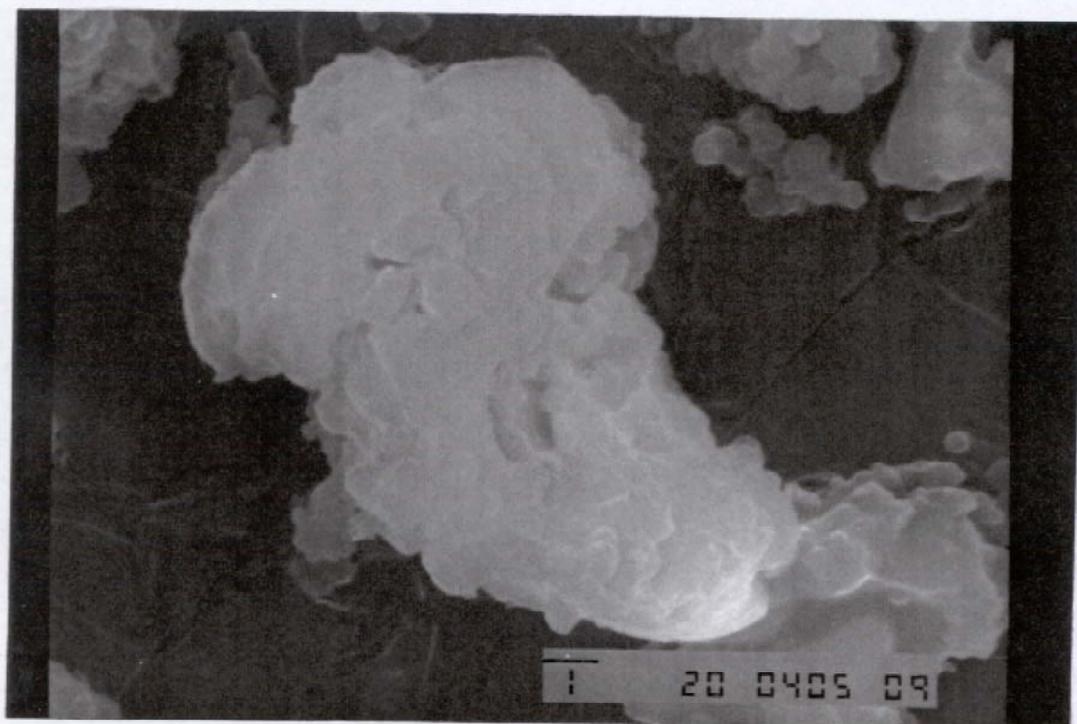


Figura 15. Micrografia eletrônica de varredura de sílica lamelar, ilustrando a estrutura sob forma de placas.

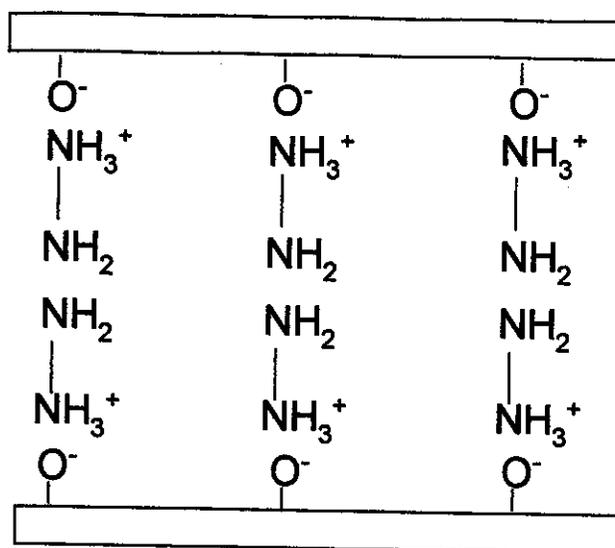


Figura 16. Representação esquemática da orientação das cadeias de 1,12-diaminododecano entre as camadas de sílica lamelar.

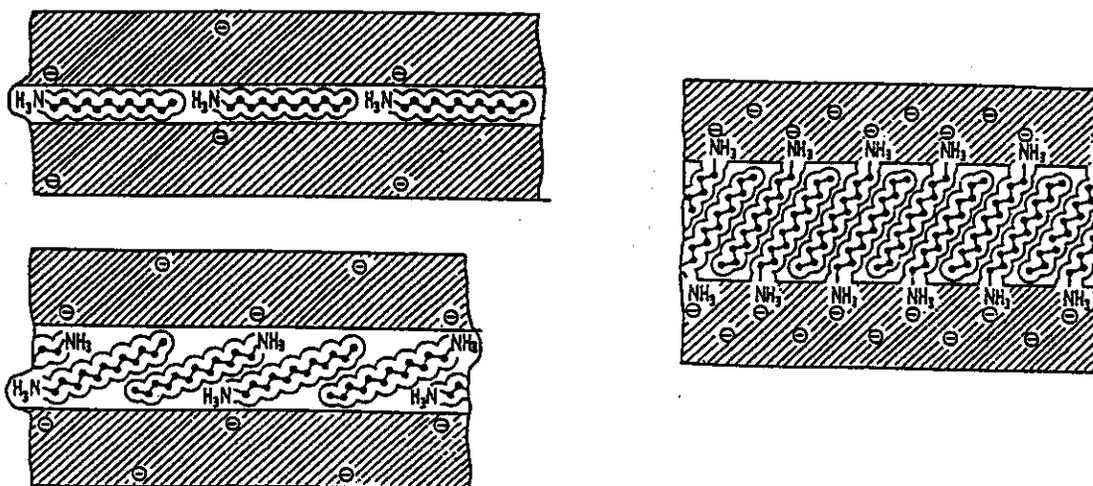


Figura 17. Estrutura esquemática da orientação das cadeias de íons alquilamônio no interior do espaço interlamelar, na presença de diferentes densidades de carga no substrato inorgânico.

Analisando-se a figura 17, verifica-se que uma orientação das moléculas modeladoras na posição vertical resulta de uma maior densidade de cargas no substrato inorgânico. Contudo, uma vez que no presente caso, as moléculas modeladoras constituem-se em espécies neutras, e não carregadas, pode-se inferir que uma orientação formando ângulo de  $90^\circ$  com a superfície do substrato, tem por finalidade propiciar a interação dos grupos  $\text{NH}_2$  das moléculas de diamina com os prótons dos grupos silanóis conduzindo à protonação dos primeiros, o que contribuiria para a estabilidade termodinâmica do composto formado.

O difratograma de SL5Cu é mostrado na figura 18. Os difratogramas de SL10Cu e SL15Cu são apresentados sobrepostos ao difratograma de SL, na figura 19.

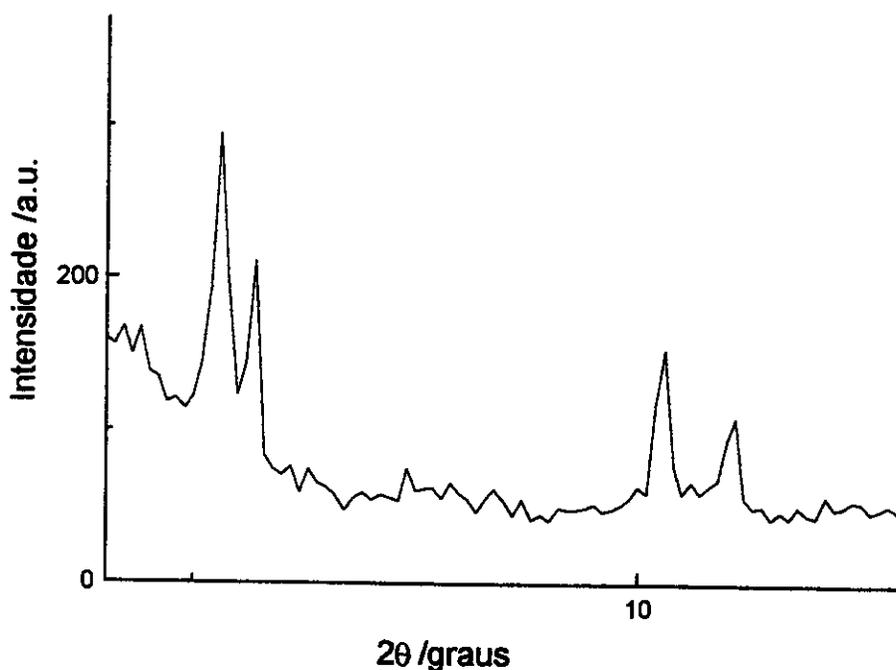


Figura 18. Difratograma de raios-X de SL5Cu.

Conforme pode ser observado, SL5Cu exhibe quatro picos de difração, em 5,3; 5,7; 10,3 e 11,1 graus. Os picos em 5,3 e 10,3 graus podem ser

associados aos planos 001 e 002, respectivamente. O pico em  $5,7^\circ$  pode ser tentativamente atribuído ao plano 220, característico da fase cúbica [224].

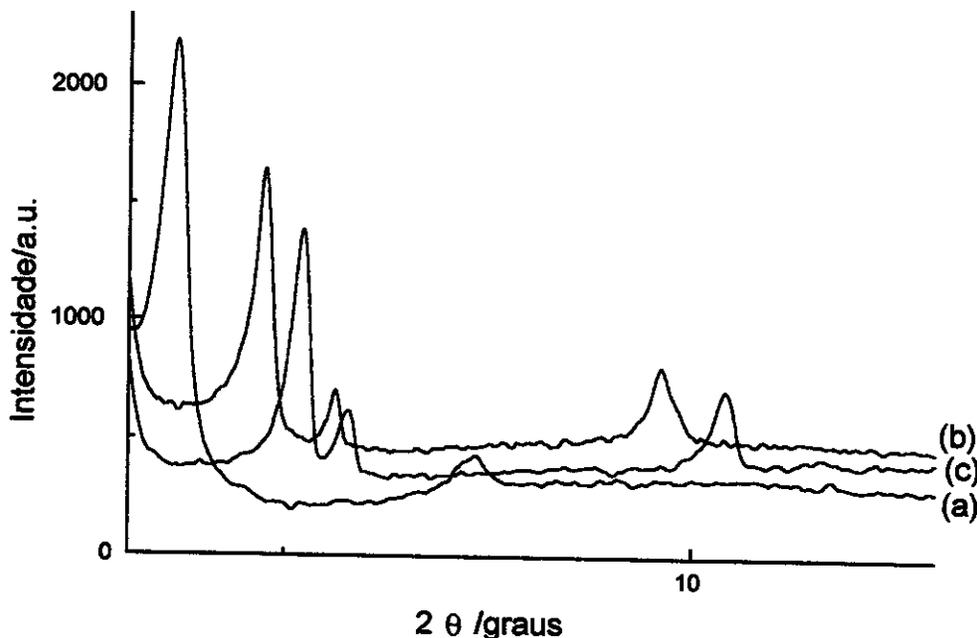


Figura 19. Digratogramas de raios-x dos materiais: Sílica lamelar (a); SL10Cu (b) e SL15Cu (c).

Pode-se observar que, a introdução de cloreto de cobre alterou a estrutura dos materiais obtidos, havendo uma progressiva diminuição na intensidade do pico referente ao plano 001, observando-se ainda uma diminuição da distância interplanar. Para SL10Cu e SL15Cu os valores de  $2\theta$  referentes ao plano 001 são, respectivamente iguais à  $4,7^\circ$  e  $5,1^\circ$ , correspondendo a distâncias interplanares de 1,9 nm e 1,7 nm, respectivamente. Observa-se ainda o surgimento de um novo pico de difração em  $2\theta$  iguais a  $5,75^\circ$  e  $5,80^\circ$ , respectivamente para SL10Cu e SL15Cu. O pico referente ao plano 002 encontra-se, para ambos os materiais, deslocado de sua posição original em relação à SL.

O novo pico exibido por SL10Cu e SL15Cu, pode ser atribuído à difração do plano 220, característico da fase cúbica [282]. Assim, constata-

se que a adição de cloreto de cobre altera significativamente a cristalinidade dos materiais obtidos, provocando uma mudança de fase que é diferente daquelas induzidas por alteração do pH [243] ou termicamente [250,282]. Uma tal mudança de fase induzida por reação química, ainda não foi relatada na literatura, sendo digna de nota a coexistência das fases lamelar e cúbica, uma vez que, mediante aquecimento, por exemplo, verifica-se uma transição gradativa da fase lamelar para a hexagonal e desta para a cúbica. Pode-se observar a coexistência das fases lamelar-hexagonal e hexagonal-cúbica, mas não das fases lamelar-cúbica, como aqui relatado.

Considerando-se que cada átomo de cobre encontra-se coordenado à quatro cadeias de diamina, conforme ilustrado esquematicamente na figura 20, e utilizando-se o teorema de Pitágoras, bem como o valor da distância interplanar determinada para SL10Cu, isto é, 1,9 nm, podemos estimar a distância média entre duas cadeias adjacentes de diamina como sendo igual a 1,3 nm.

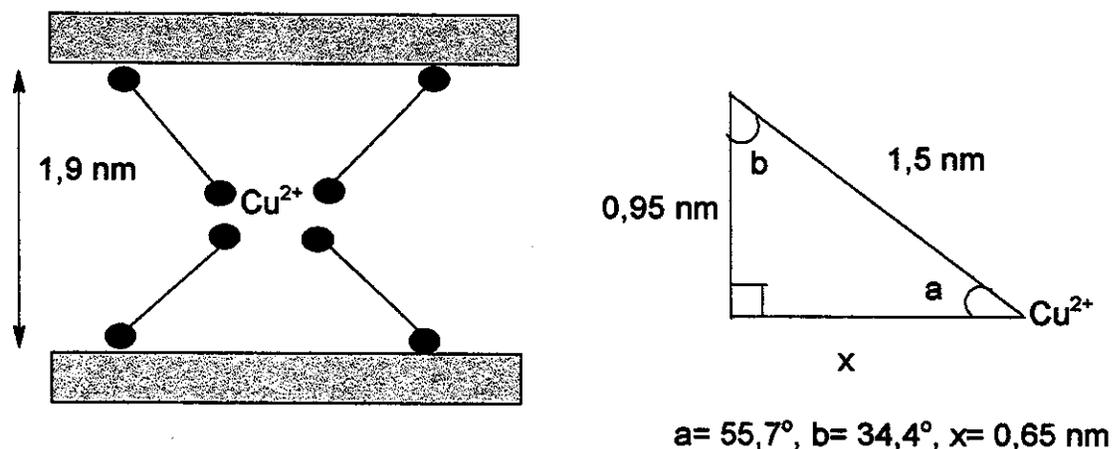


Figura 20. Representação esquemática da estereoquímica de coordenação proposta para os íons  $\text{Cu}^{2+}$  ligados aos nitrogênios diamínicos na sílica lamelar SL10Cu. Representa-se também as considerações geométricas utilizadas para se estimar a distância média entre as cadeias das diaminas.

Embora evidentemente o modelo utilizado pressuponha uma distribuição homogênea das cadeias de diamina no interior das lamelas, o que certamente é uma simplificação, demonstra-se que, a adição de metal pode ainda ser utilizada como estratégia experimental, a fim de se investigar a estrutura interna das sílicas e outros materiais lamelares obtidos pela rota da diamina neutra.

Os difratogramas dos materiais SL10CuN, SL15CuN, SLCo, SLMn, SLCd e SLCr, são apresentados, respectivamente, nas figuras 21-25.

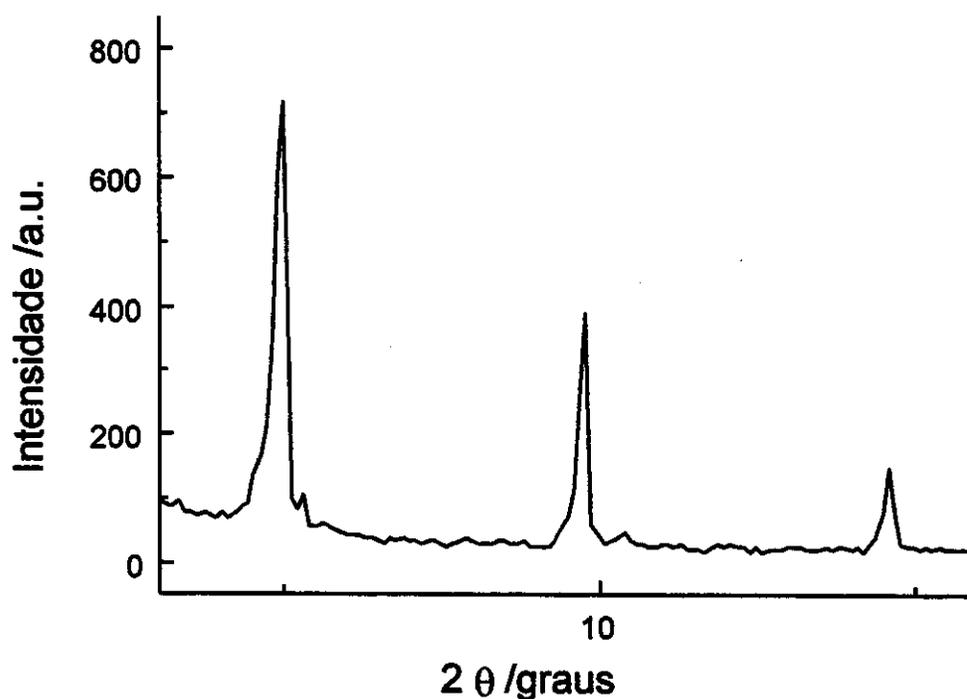


Figura 21. Difratograma de raios-X de SLCd.

Como pode ser constatado analisando-se os respectivos difratogramas, a adição de cádmio, determina uma diminuição da distância interplanar, sendo que a presença dos três planos de difração, a saber, 001, 002 e 003, cujos picos se encontram situados em valores de  $2\theta$  iguais a  $4.9^\circ$ ,  $9.7^\circ$  e

14.6° respectivamente, pode ser observada, demonstrando que a adição do haleto metálico determinou uma reorientação das cadeias de diamina, a fim de possibilitar a coordenação, sem contudo alterar a estrutura lamelar do composto. As adições de Co e Mn, conforme mostrado nas figuras 23 e 24, parecem ter o mesmo efeito sobre a estrutura do material de partida, sendo observado apenas um pico de difração em 5.8° (SLMn) ou 5.9° (SLCo). Embora uma atribuição inequívoca para o referido pico não possa ser efetuada, provavelmente trata-se do pico referente ao plano 001, constatando-se, de qualquer forma, que a adição destes dois metais de transição altera significativamente a cristalinidade dos materiais obtidos, que, diferentemente de SLCd, não mantem sua estrutura lamelar após a coordenação dos íons metálicos aos nitrogênios amínicos.

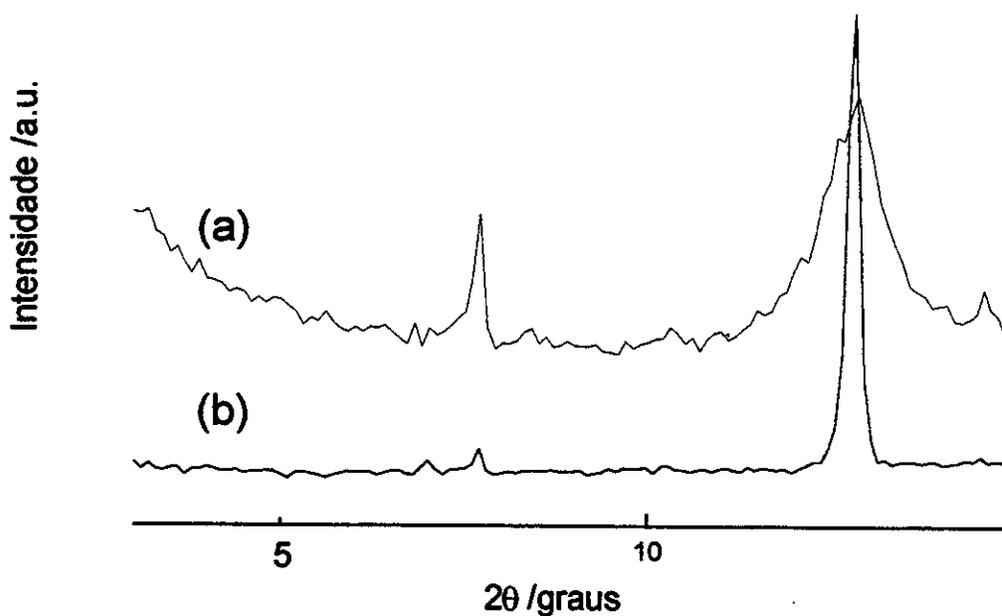


Figura 22. Difratoograma de raios-X de SL10CuN (a) e SL15CuN (b).

Como pode ser observado comparando-se os difratogramas de SL10CuN e SL15CuN com o de SL, mostrados na figura 22, a adição de nitrato de cobre afetou a cristalinidade dos materiais dopados. Dois picos de

difração em  $2\theta$  igual a  $7,7$  e  $12,8^\circ$ , correspondendo a distâncias interplanares  $1,2$  e  $0,7$  nm podem ser observados. Por comparação com a sílica lamelar não dopada, estes picos podem ser atribuídos aos planos 002 e 003.

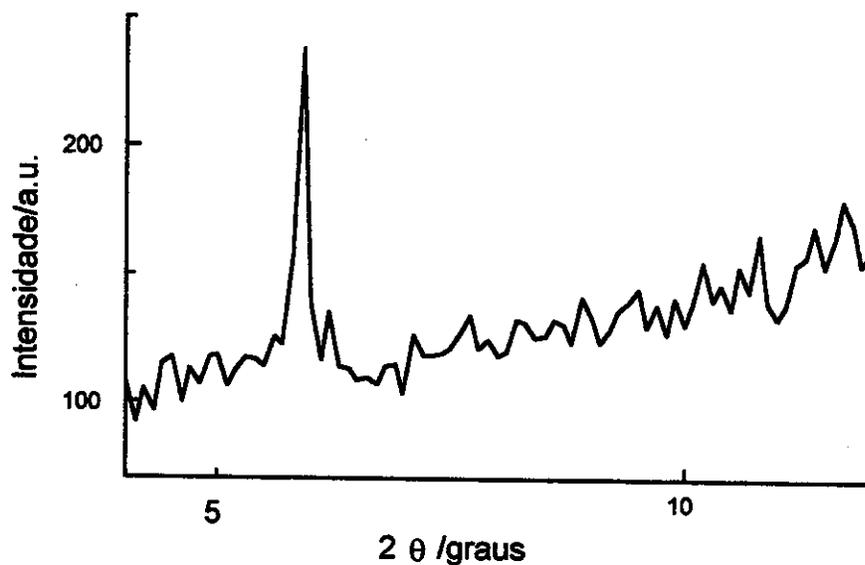


Figura 23. Difratoograma de raios-X de SLCO.

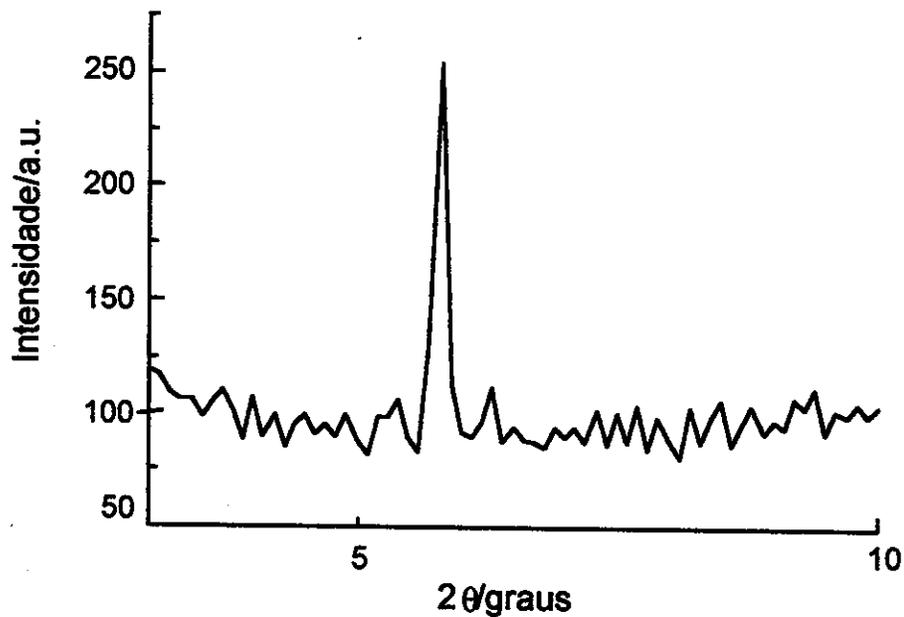


Figura 24. Difratoograma de raios-X de SLMn.

Verifica-se portanto que, diferentemente do ocorrido para as matrizes dopadas com  $\text{CuCl}_2$ , a quantidade de metal adicionada, neste caso, 10,0 ou 15,0 mmol, não afeta de forma diferenciada a estrutura da matriz lamelar.

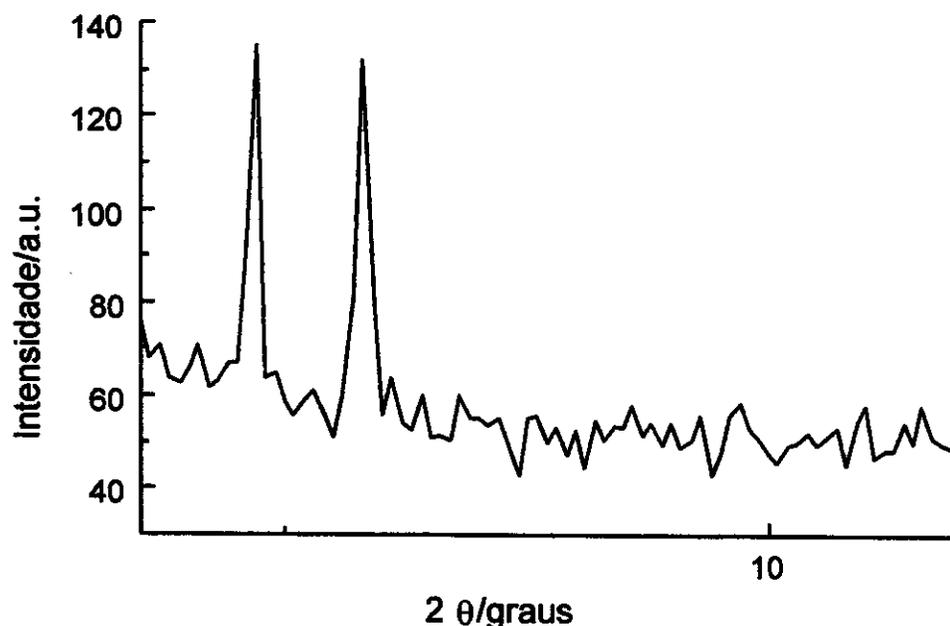


Figura 25. Difratograma de raios-X de SLCr.

Assim, constata-se que nos materiais dopados, o plano de difração 003 encontra-se melhor definido, como pode ser constatado não só pela ausência do pico referente ao plano 001, como também pela intensidade grandemente aumentada do pico referente ao plano 003, quando comparado com a sílica lamelar não dopada. Uma vez que, a fim de propiciarem a coordenação dos átomos de nitrogênio aos íons  $\text{Cu}^{2+}$  as cadeias de diamina deverão sofrer algum tipo de reorientação no interior das lamelas, torna-se natural este tipo de fenômeno, uma vez que a estrutura interna do substrato foi grandemente afetada.

Para a matriz dopada com cromo, conforme mostrado na figura 25, atribuições inequívocas para os planos de difração observados tornam-se

também difíceis. Contudo, por comparação com as matrizes dopadas com 10,0 15,0 mmol de cobre, os picos de difração observados podem ser associados aos planos 001 e 220.

Nas figuras 26 e 27 são apresentados os difratogramas dos materiais SLZn e SLZnHmpa, respectivamente. Como pode-se observar analisando-se os dois difratogramas, a reação de SL com o aduto  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{hmpa}$ , parece não alterar significativamente a cristalinidade do material, com os picos referentes aos planos 001 e 003 permanecendo praticamente nas mesmas posições em que aparecem em SL. Merece destaque a presença de um pico em  $2\theta = 5,7^\circ$ , correspondendo, provavelmente à presença da fase cúbica [282]. Por outro lado, a reação com  $\text{ZnCl}_2$  altera significativamente a estrutura do material de partida, com a presença de picos de difração em  $5,8^\circ$  e  $6,7^\circ$ , sendo o primeiro atribuído ao plano 001

Este fenômeno observado pode ser explicado em termos da estereoquímica de coordenação do íon  $\text{Zn}^{2+}$ , que geralmente origina compostos tetraédricos [283]. Na reação com  $\text{ZnCl}_2$ , cada íon  $\text{Zn}^{2+}$  se encontrava apto a realizar duas ligações com as cadeias das diaminas no interior do material lamelar. Já no caso do aduto  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{hmpa}$ , o íon  $\text{Zn}^{2+}$  poderia efetuar apenas uma ligação com as cadeias de diamina, uma vez que uma das valências estava sendo utilizada para promover a ligação entre  $\text{Zn}^{2+}$  e hmpa. Assim, a reordenação necessária por parte das cadeias de diamina para permitir a coordenação dos nitrogênios amínicos ao íon metálico, são maiores na reação com o haleto do que na reação com o aduto, resultando disso um maior desordenamento da estrutura inicial, quando se utiliza o haleto em vez do aduto.

Além disso, a introdução de um composto de coordenação no interior do material lamelar, explorando-se o fato da não saturação da esfera de coordenação do metal, abre a interessante possibilidade de se introduzir outros compostos de coordenação, que tenham, por exemplo, algum tipo de atividade catalítica, utilizando-se assim o material lamelar como suporte.

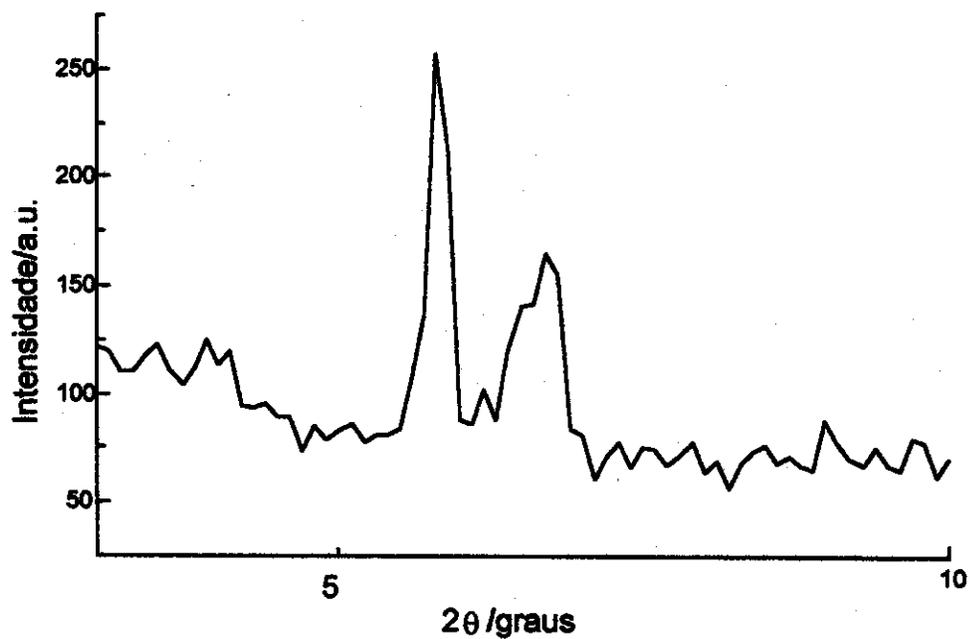


Figura 26. Difratoograma de raios-X de SLZn.

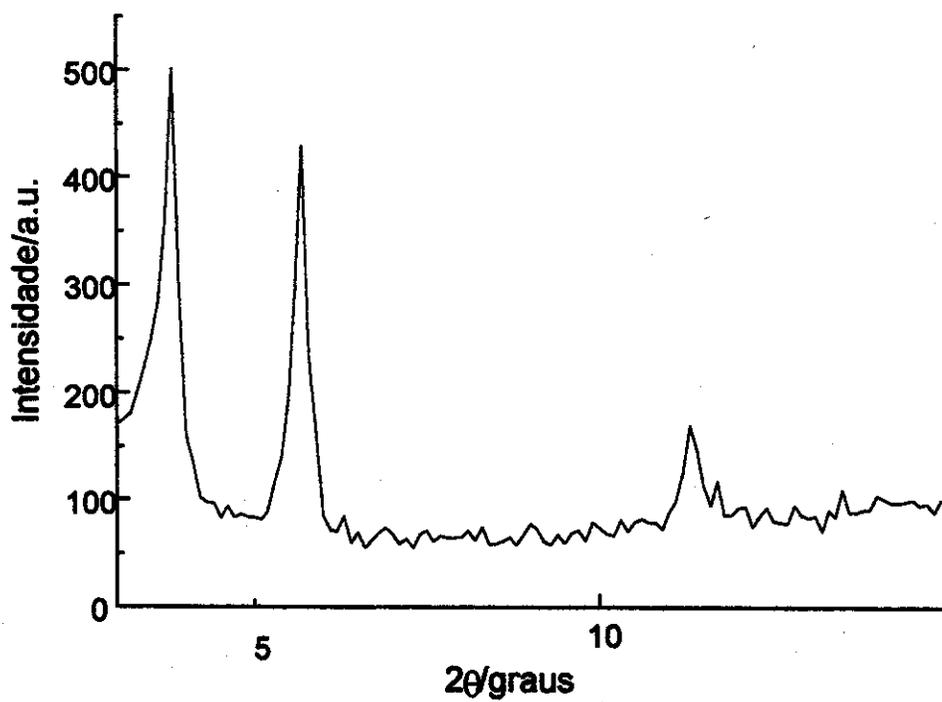


Figura 27. Difratoograma de raios-X de SLZnHmpa.

Os difratogramas de SLNi, SLCuAc, SLCuBut, SLCuS, SLHg, SLAg e SLCuFt, são apresentados nas figuras 28-34, respectivamente.

Comparando-se o difratograma de SLHg com o de SLCd, podemos constatar que a adição de cloretos de mercúrio e cádmio exercem idêntica influência sobre a cristalinidade do material obtido, sendo mantida a estrutura lamelar. Porém, para ambos os casos, os picos de difração referentes aos planos 002 e 003 encontram-se bem melhor definidos do que na sílica lamelar não dopada.

Assim, a adição dos cloretos de cádmio e mercúrio, parece não conduzir à formação de nova fase cristalina (cúbica ?), como ocorrido para a adição de cloreto de cobre, alterando porém a cristalinidade da fase lamelar já formada.

É de se notar a não semelhança entre os difratogramas de SLCd, SLHg e SLZn, mostrados nas figuras 21, 32 e 26, respectivamente. Tal fato pode ser explicado em função das estereoquímicas de coordenação de Zn, Cd e Hg. Enquanto Cd e Hg produzem geralmente compostos octaédricos, ou octaédricos distorcidos, verificando-se com certa frequência a ocorrência de polimerização, os compostos de zinco exibem, usualmente, uma geometria tetraédrica [283]. Em função de sua posição intermediária dentro do grupo, o cádmio comporta-se hora semelhantemente ao zinco, hora ao mercúrio, como no presente caso.

Com os efeitos causados pela adição dos cloretos do grupo do zinco sobre a estrutura da sílica lamelar, fica demonstrado, de forma incontestável, que as propriedades do metal envolvido no processo de dopagem, sobretudo a estrutura adotada por seus compostos de coordenação, influenciam de forma decisiva as alterações que a dopagem irá exercer sobre a estrutura da matriz lamelar. Tal fato deixa claro que, dependendo da modificação estrutural desejada, o metal empregado deve ser criteriosamente escolhido.

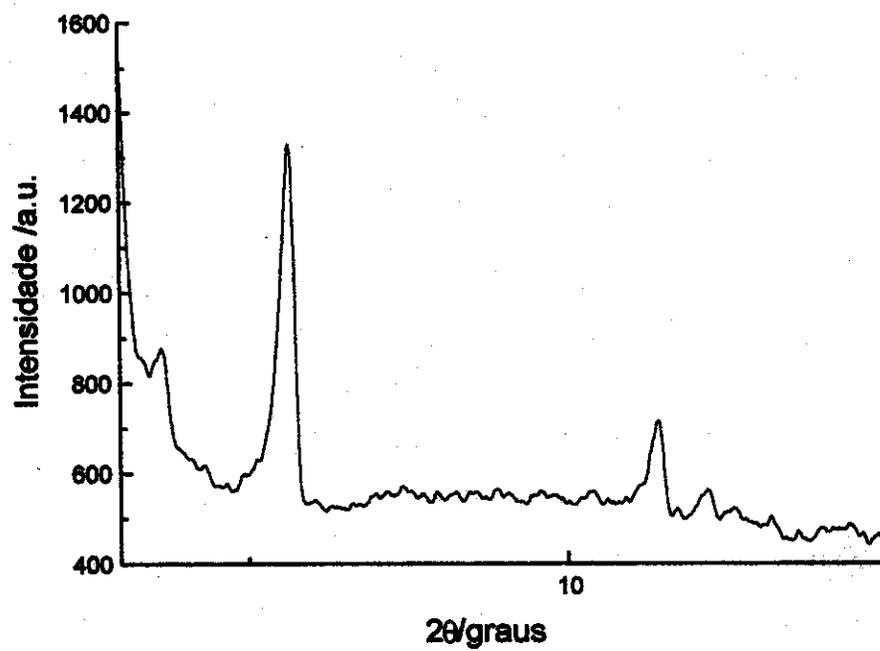


Figura 28. Difratoograma de Raios-X de SLNi.

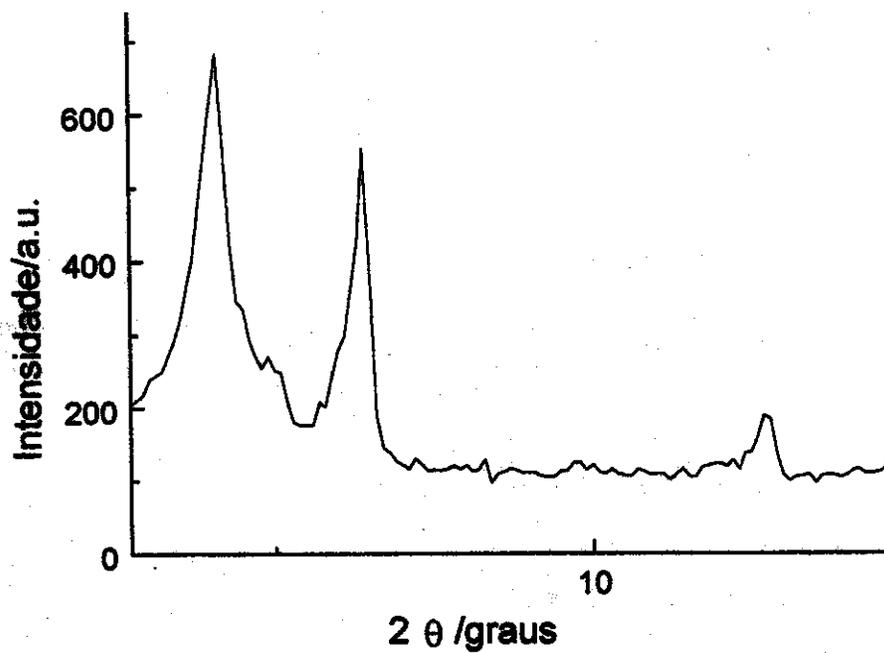


Figura 29. Difratoograma de Raios-X de SLCuAc.

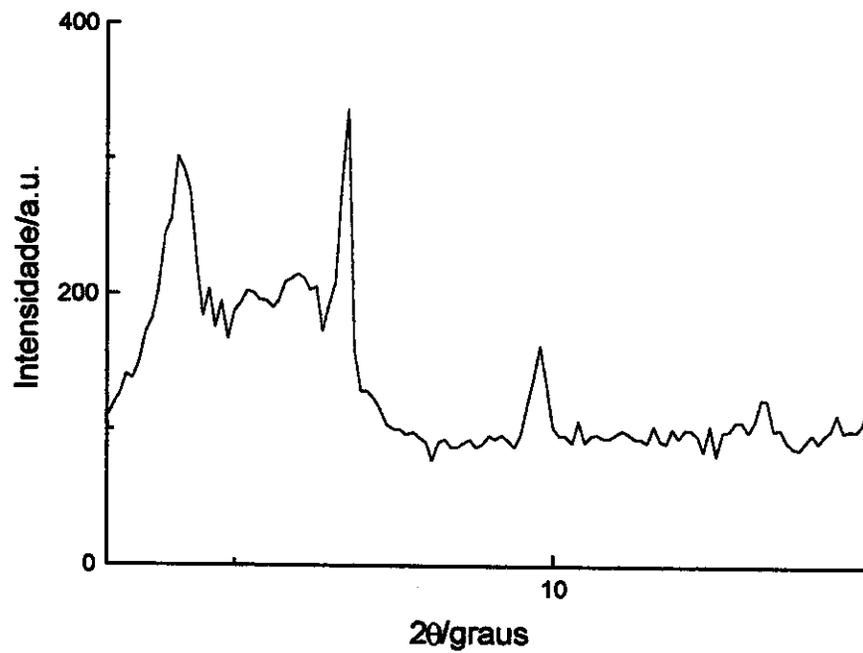


Figura 30. Difratoograma de raios-X de SLCuBut.

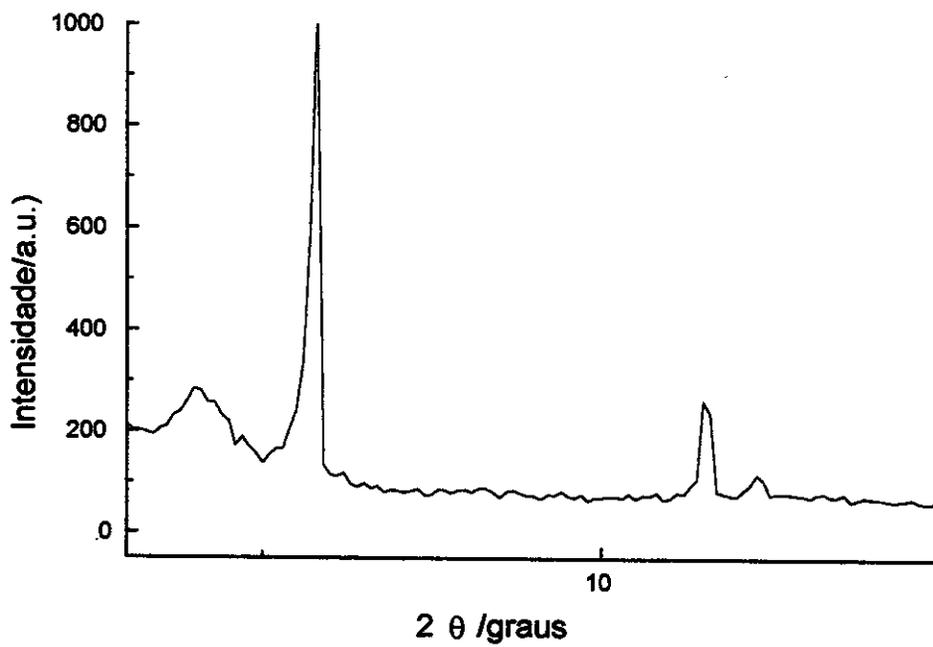


Figura 31. Difratoograma de raios-X de SLCuS.

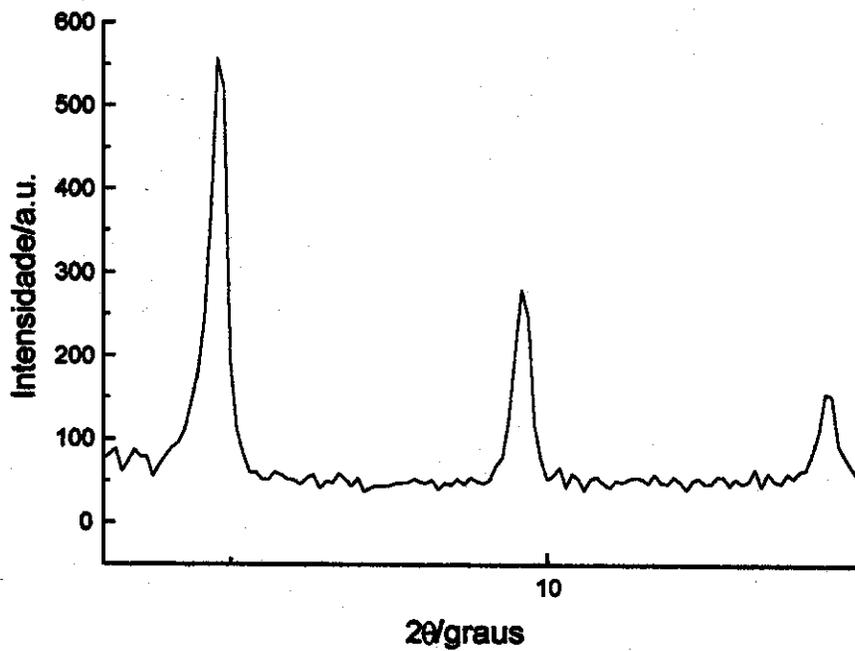


Figura 32. Difratoograma de Raios-X de SLHg.

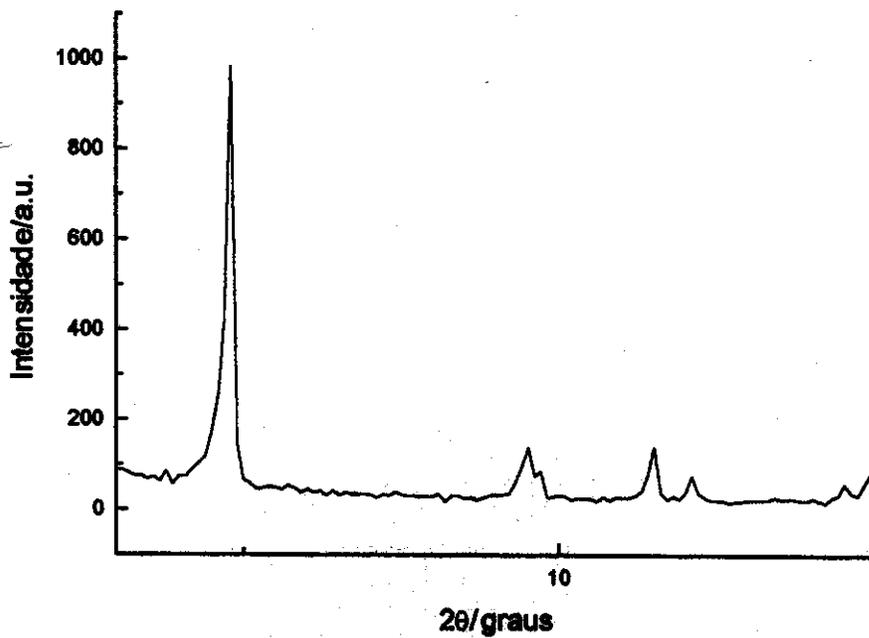


Figura 33. Difratoograma de raios-X de SLAg.

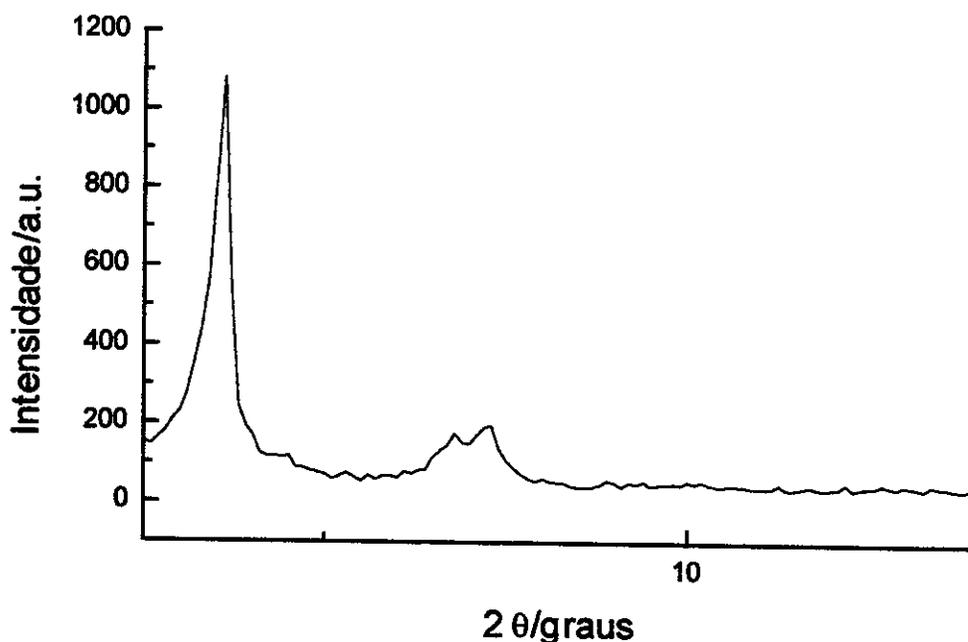


Figura 34. Difratoograma de raios X de SLCuFt.

Analisando-se o difratograma de SLNi, mostrado na figura 28, podemos observar que o pico referente ao plano 001 teve sua intensidade grandemente diminuída, enquanto que um pico em  $5,6^\circ$ , atribuível à presença da fase cúbica, apresenta-se como o pico mais intenso do difratograma. Assim, a adição de  $\text{NiCl}_2$  parece favorecer a formação da fase cúbica em maior proporção do que a observada ao se adicionar  $\text{CuCl}_2$ . A explicação para este fenômeno pode ser encontrada novamente na estereoquímica de coordenação dos metais utilizados, pois, embora níquel e cobre apresentem, basicamente, compostos com mesma geometria [283], a obtenção de compostos piramidais de base quadrada ou bipiramidais, trata-se de fenômeno mais comum para o níquel, sobretudo quando os compostos envolvem ligantes cujo átomo doador é o nitrogênio [283].

Como mostrado na figura 29, a adição de acetato de cobre, parece não alterar significativamente a estrutura do material obtido, que permanece lamelar, havendo contudo uma diminuição da distância interplanar, conforme observado para as matrizes dopadas com cloreto de cobre. Já a

adição de sulfato de cobre, produz um material também lamelar, onde contudo parece ainda existir parte do material de partida não dopado (Figura 31).

A ftalocianina de cobre, parece não alterar significativamente a estrutura do material lamelar inicial, como visto na figura 34. A adição de butirato de cobre por sua vez, resulta em uma matriz de estrutura complexa, não devidamente identificada, constituindo-se possivelmente numa mistura das fases lamelar e cúbica, conforme inferido com base no difratograma da figura 30.

A matriz dopada com nitrato de prata (figura 33), apresenta os picos referentes aos planos 001 e 002 em  $4,8^\circ$  e  $9,5^\circ$  respectivamente, correspondendo a distâncias interplanares de 1,8 nm e 0,9 nm. Assim, a adição de 10,0 mmol de nitrato de prata exerce, no que diz respeito à diminuição da distância interplanar, um efeito igual ao exercido pela adição de 10,0 ou 15,0 mmol de cloreto de cobre.

A título de complementação das informações apresentadas, deve-se salientar que, com excessão de  $\text{Ag}^{1+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , todos os outros metais adicionados como dopantes apresentam carga  $2+$ . Igual procedimento de síntese ao utilizado para a obtenção dos materiais dopados aqui apresentados, foi utilizado para obter-se um sílica dopada com  $\text{Fe}^{3+}$  (a matriz dopada apresenta, neste caso, uma estrutura amorfa, e foi descartada). Durante a síntese da matriz dopada com ferro, pôde-se perceber, pela coloração da solução sobrenadante, bem como do material decantado, que a quantidade de metal incorporada à matriz era bastante menor do que por exemplo, a conseguida para cobre (II) ou cobalto (II). Este fato sugere que as cadeias de diamina, uma vez posicionadas no interior das lamelas da matriz, coordenam-se preferencialmente a determinados metais, o que sugere a possibilidade de empregar a sílica lamelar obtida pela rota da diamina neutra como agente sequestrante seletivo para metais em solução.

Diferentemente do observado para todos os demais sais utilizados, a adição de cloreto de ferro (III) ao material lamelar em solução, conduziu à

formação de um material completamente amorfo, o que indica que a nova distribuição espacial adotada pelas moléculas de diamina a fim de propiciarem a coordenação aos íons ferro, determinou a total desestruturação do material lamelar inicialmente obtido. Uma vez que, apenas com base na estereoquímica de coordenação do elemento torna-se difícil explicar um tal fenômeno, deve-se lembrar que, soluções aquosas de  $\text{Fe}^{3+}$  são altamente ácidas [283], fato que pode ter contribuído para a desordenação estrutural do material formado, possivelmente pela promoção da ruptura das forças de interação existentes entre as cadeias da diamina e o substrato de sílica.

Numa análise comparativa sobre os efeitos causados pela adição de sais de metais de transição sobre a estrutura da sílica lamelar, ressalta o fato de que, conforme constatado pela adição de cloreto, nitrato, sulfato, acetato e butirato de cobre, também o contra-íon, e não apenas o metal de transição, em si, parece exercer marcante influência sobre o resultado final do processo de dopagem.

Além disso, comparando-se os resultados obtidos com a dopagem da matriz pelos cloretos de Co, Mn, Ni e Cr, verifica-se a influência marcante do metal, com Co e Mn exercendo igual efeito sobre a estrutura. O efeito específico do metal também se faz notar comparando-se os resultados obtidos pela dopagem com nitratos de cobre e prata.

#### 4.1.2. Espectroscopia na região do Infravermelho e ressonância magnética nuclear de silício 29

Tendo em vista a similaridade de comportamento exibido pelas matrizes dopadas, no tocante a essas duas técnicas, apenas alguns dos resultados obtidos serão apresentados, em função de seu valor ilustrativo.

O espectro na região do infravermelho de 1,12-diaminododecano é apresentado na figura 35.

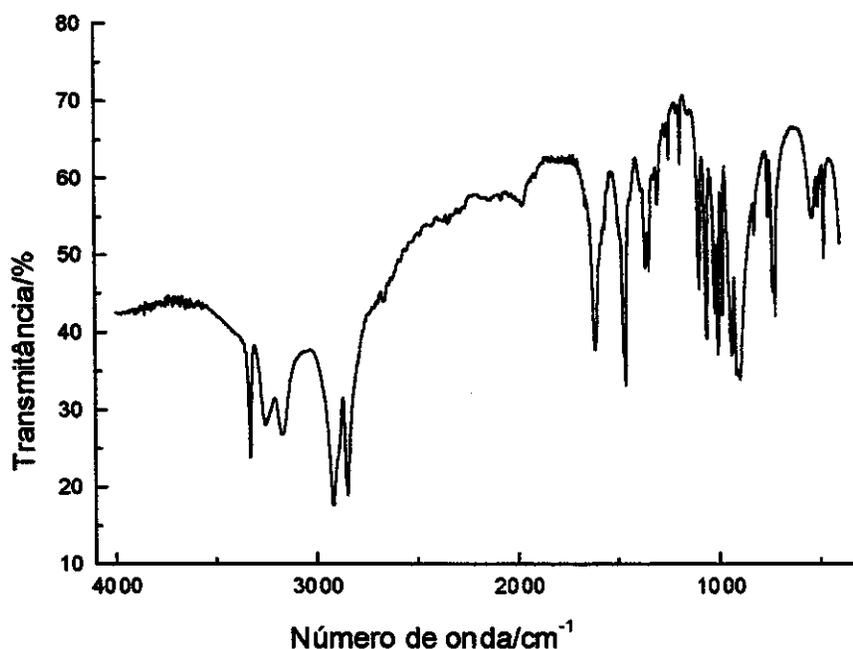


Figura 35. Espectro na região do infravermelho da 1,12-diaminododecano.

As principais bandas a serem destacadas são: as duas bandas situadas em 3170 e 3256  $\text{cm}^{-1}$ , características de estiramento NH de aminas primárias [284], as duas bandas em 2849 e 2919  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas, respectivamente, aos estiramentos simétrico e assimétrico dos grupos  $-\text{CH}_2-$ , a banda em 1600  $\text{cm}^{-1}$ , característica de deformação do grupo  $\text{NH}_2$ , e a

banda em  $1462\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à deformação simétrica dos grupos  $-\text{CH}_2-$  [284]. O espectro de infravermelho de SL é apresentado na figura 36.

Como pode-se observar na figura 36, para SL, as bandas referentes aos estiramentos simétrico e assimétrico dos grupos  $-\text{CH}_2-$  apresentam-se ainda bastante intensas, estando apenas ligeiramente deslocadas para  $2852$  e  $2923\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Contudo, as bandas referentes ao estiramento das ligações NH, além de estarem deslocadas, para  $3297$  e  $3361\text{ cm}^{-1}$ , apresentam-se muito pouco intensas, se comparadas com o espectro da diamina livre. Este fenômeno sugere que, no interior da sílica lamelar, o estiramento das ligações NH encontra-se de alguma forma dificultado.

O deslocamento dos modos vibracionais anteriormente mencionados para maiores valores de número de onda, indica que as ligações NH tiveram sua densidade eletrônica aumentada. No espectro de SL pode-se ainda assinalar a banda em  $1056\text{ cm}^{-1}$  característica de estiramento Si-O-Si [284].

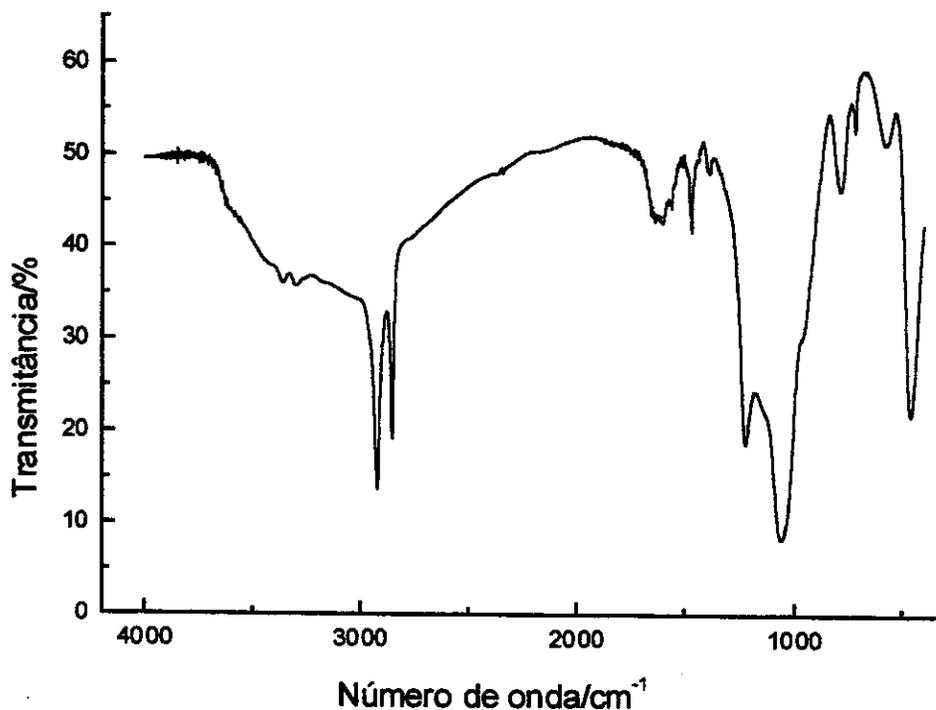


Figura 36. Espectro na região do infravermelho de sílica lamelar, SL, obtida pela rota da diamina neutra.

Os espectros de SL10Cu e SL15Cu são apresentados nas figuras 37 e 38, respectivamente. Em comparação com o espectros de SL e da 1,12-diaminododecano, DAD, pura, merecem destaque nos espectros destas duas matrizes dopadas, o deslocamento observado da banda em  $1609\text{ cm}^{-1}$  na DAD pura para  $1584\text{ cm}^{-1}$  em SL10Cu, e o deslocamento da banda em  $1056\text{ cm}^{-1}$ , observada na sílica lamelar, para  $1075$  na matriz SL10Cu e  $1092\text{ cm}^{-1}$  na matriz SL15Cu.

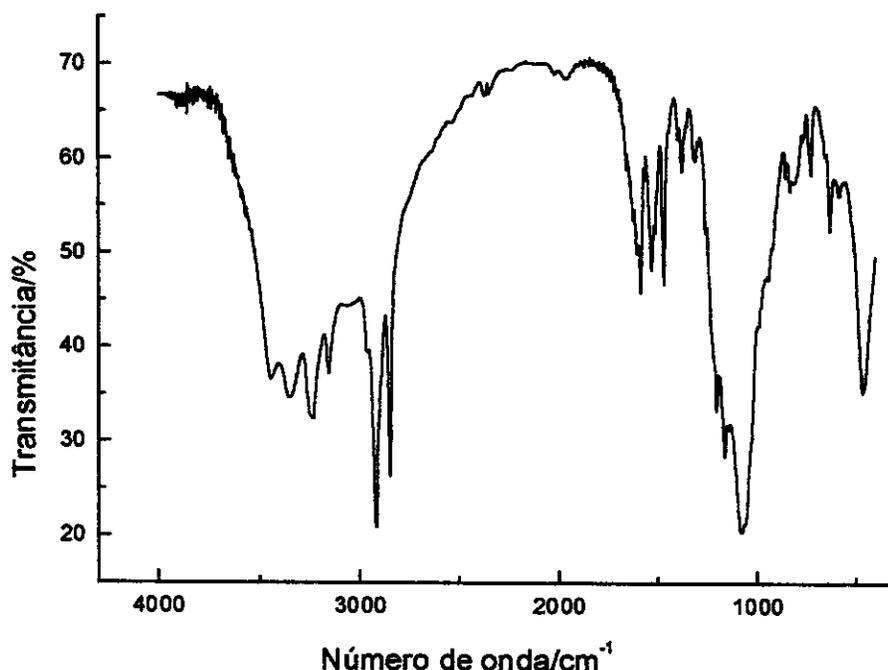


Figura 37. Espectro na região do infravermelho SL10Cu.

O primeiro deslocamento mencionado, indica a ocorrência de coordenação amina-cobre, via nitrogênio. Os outros dois deslocamentos mencionados, sugerem um enrigecimento do esqueleto de sílica, ocasionado pela presença das cadeias de diamina, neste caso coordenadas, dificultando a vibração das ligações Si-O-Si. Para todas as matrizes obtidas, resultados similares foram observados, o que indica que, em termos de alterações no espectro vibracional, diferentes dopantes exercem efeitos praticamente idênticos.

As principais bandas na região do infravermelho observadas para a 1,12-diaminododecano, bem como para as matrizes híbridas, encontram-se listadas na tabela 3.

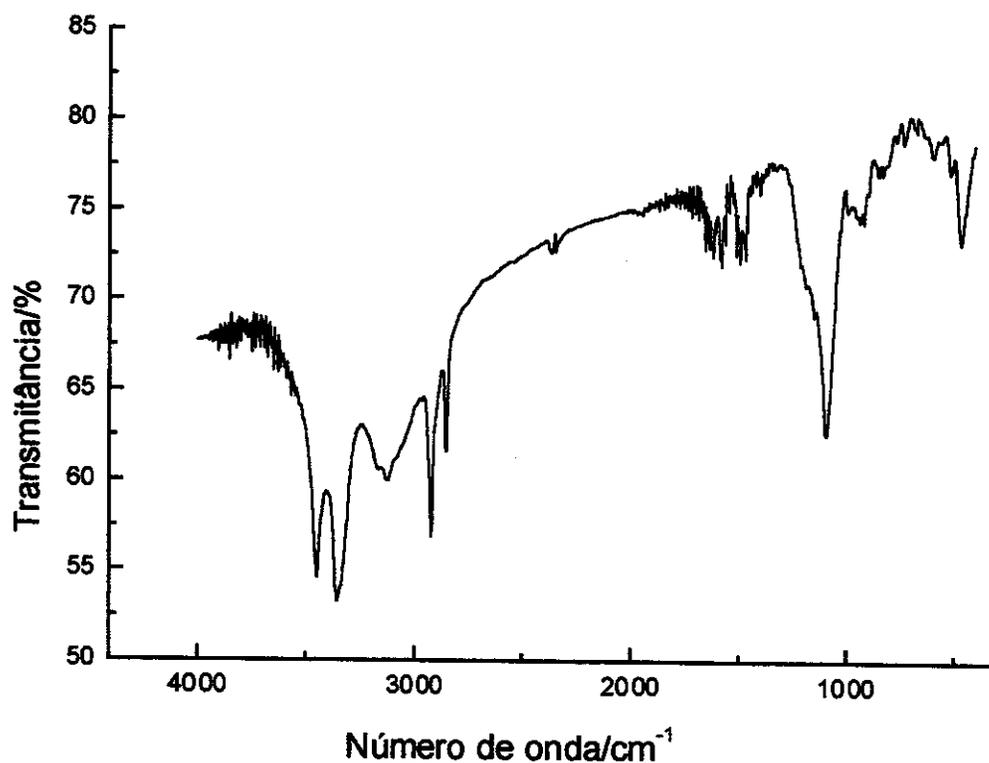


Figura 38. Espectro na região do infravermelho de SL15Cu.

A título ainda de ilustração, os espectros de SLCuAce e SLCuBut são mostrados nas figura 39 e 40, respectivamente.

Conforme pode ser observado, os respectivos espectros apresentam, além das bandas referentes a 1,12-diaminododecano e ao esqueleto de sílica, bandas referentes ao grupo C=O, evidenciando uma vez mais a incorporação dos sais de cobre na matriz lamelar. Assim, mesmo contra-íons relativamente volumosos como acetato e butirato, não parecem interferir na capacidade da matriz lamelar em adsorver os cátions cobre, evidenciando a versatilidade do substrato adsorvente.

Tabela 3. Principais bandas na região do infravermelho para a 1,12-diaminododecano, DAD, e matrizes híbridas.

| amostra  | $\nu\text{NH}^*$ | $\nu\text{CH}_2(\text{assim})$ | $\nu\text{CH}_2(\text{sim})$ | $\delta\text{NH}$ | $\delta\text{CH}_2$ |
|----------|------------------|--------------------------------|------------------------------|-------------------|---------------------|
| DAD      | 3256, 3170       | 2919                           | 2849                         | 1609              | 1462                |
| SL       | 3361, 3297       | 2923                           | 2852                         | 1603              | 1468                |
| SLMn     | 3403, 3206       | 2919                           | 2850                         | 1615              | 1469                |
| SLCo     | 3401, 3020       | 2920                           | 2848                         | 1619              | 1467                |
| SLNi     | 3441, 3036       | 2918                           | 2851                         | 1629              | 1471                |
| SL5Cu    | 3360, 3235       | 2916                           | 1850                         | 1630              | 1461                |
| SL10Cu   | 3361, 3245       | 2912                           | 2846                         | 1584              | 1468                |
| SL15Cu   | 3357, 3136       | 2919                           | 2850                         | 1577              | 1461                |
| SL10CuN  | -----            | 2912                           | 2852                         | 1618              | 1390                |
| SL15CuN  | -----            | 2923                           | 2852                         | -----             | 1402                |
| SLCuS    | 3355, 3140       | 2925                           | 2850                         | 1634              | 1425                |
| SLCuAce  | -----            | 2924                           | 2851                         | 1593              | 1431                |
| SLCuBut  | 3322, 3270       | 2924                           | 2851                         | 1583              | 1407                |
| SLCuFt   | 3352, 3265       | 2915                           | 2847                         | 1580              | 1413                |
| SLZn     | 3451, 3141       | 2921                           | 2851                         | 1584              | 1483                |
| SLCd     | 3276, 3258       | 2912                           | 2850                         | 1610              | 1417                |
| SLHg     | 3192, 3108       | 2912                           | 2848                         | 1605              | 1470                |
| SLCr     | 3255, 3145       | 2920                           | 2845                         | 1609              | 1414                |
| SLAgN    | 3320, 3157       | 2935                           | 2850                         | 1612              | 1417                |
| SLZnHmpa | 3295, 3236       | 2927                           | 2844                         | 1581              | 1461                |

\* Modos vibracionais assimétricos e simétricos, respectivamente.

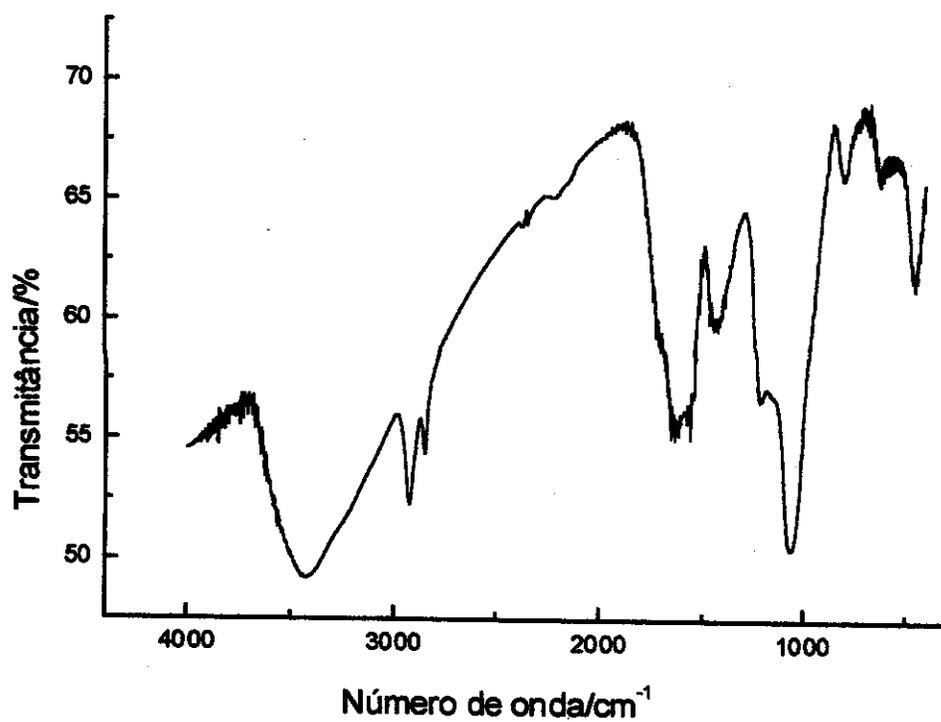


Figura 39. Espectro na região do infravermelho de SLCuAc.

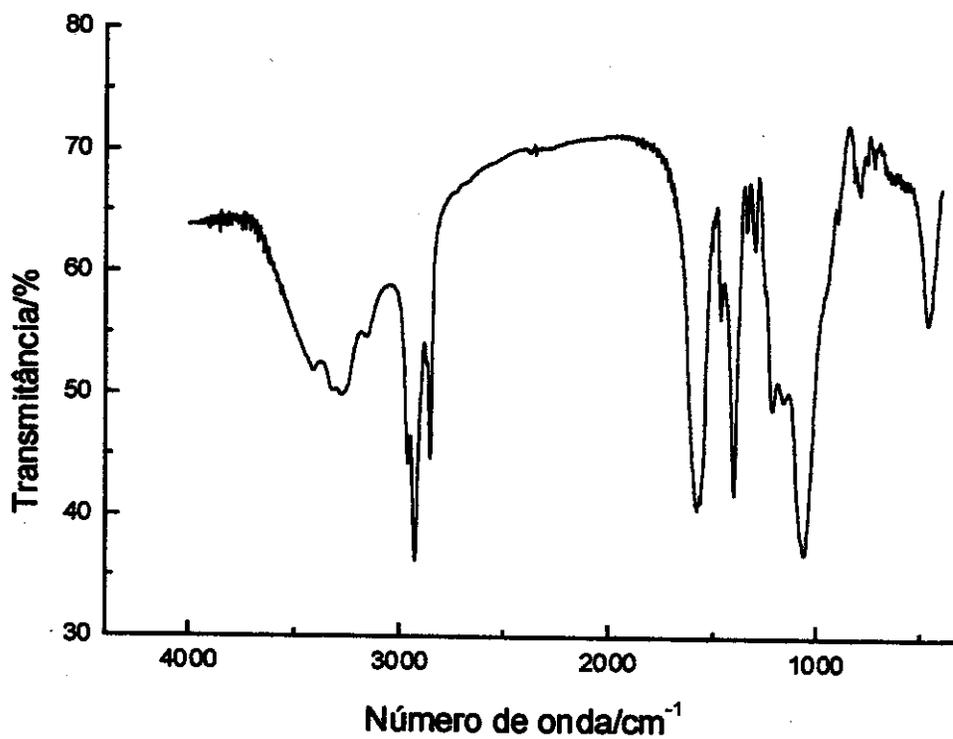


Figura 40. Espectro na região do infravermelho de SLCuBut.

O espectro de RMN de silício  $^{29}\text{Si}$  para SL15Cu está mostrado na Figura 41. Para a sílica-gel amorfa podem ser observados picos em -91, -100 e -109 ppm, referentes, respectivamente, aos núcleos de silício ligados a grupos silanóis geminais, a grupos silanóis isolados e aos grupos [285]. Conforme pode ser constatado para SL15Cu, os referidos picos aparecem em -92, -102 e -110 ppm.

Resultado similar foi obtido para as demais matrizes dopadas, demonstrando que, para SL15Cu, assim como para todas as demais matrizes, os picos referentes aos grupos silanóis e siloxanos aparecem nas mesmas posições verificadas para a sílica-gel amorfa, com desvio de  $\pm 2$  ppm, dentro portanto, do erro experimental.

Portanto, constata-se que para todas as matrizes obtidas, o substrato de sílica é constituído por sílica-gel amorfa, sendo o ordenamento estrutural do híbrido, quer na matriz pura, quer nas matrizes dopadas, conferido pela presença das cadeias de diamina.

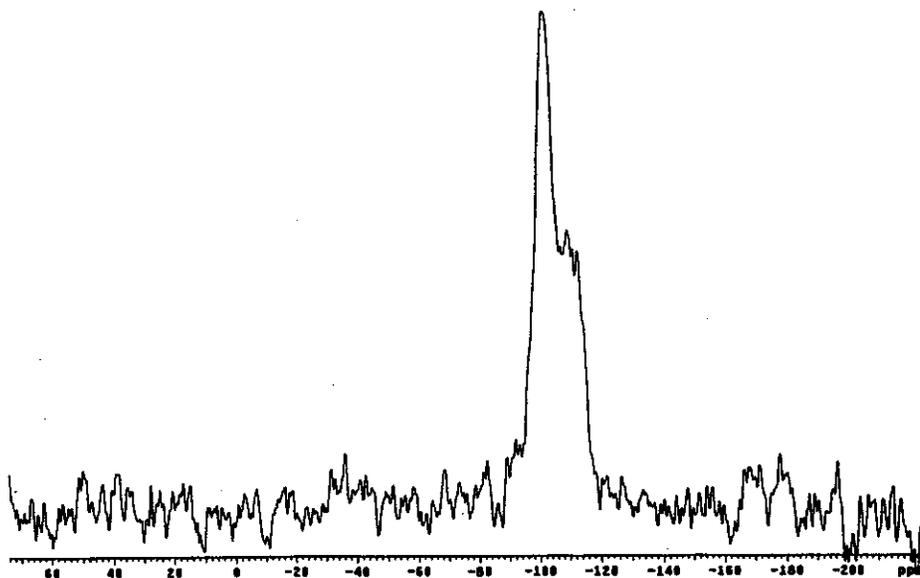


Figura 41. Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de SL15Cu.

### **4.1.3. Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial**

Uma vez que a termogravimetria será utilizada como técnica básica para a determinação dos parâmetros cinéticos para os processos de transição estrutural dos materiais obtidos, além de fornecer informações sobre sua composição e estabilidade térmica, optou-se por, preliminarmente, estabelecer-se a confiabilidade do uso desta técnica na determinação da composição superficial de óxidos.

A sílica-gel amorfa foi utilizada como substância modelo, uma vez que sua composição superficial é satisfatoriamente conhecida [7]. Procurou-se determinar, através dos dados termogravimétricos, o número de grupos silanóis por unidade de área na superfície da sílica. Os resultados obtidos encontram-se sumarizados na tabela 4.

Os valores de  $\alpha_{OH}$  foram calculados levando-se em conta que, para cada molécula de água formada, existem dois grupos silanóis na amostra de sílica. Os valores corrigidos apresentados na tabela 4, foram obtidos somando-se aos valores calculados o número de grupos OH ainda presentes, que portanto não se condensaram, acima da faixa de temperatura considerada na curva TG [7].

Deve-se salientar que, caso se utilize equipamento que permita efetuar-se a análise termogravimétrica até 1600 °C, não haverá a necessidade de se corrigir os valores calculados, tendo-se uma determinação totalmente direta, com base apenas na curva termogravimétrica.

No presente caso, houve a necessidade de corrigir-se os valores calculados por TG em consequência do fato de que a análise termogravimétrica foi efetuada apenas até a temperatura de 1000 °C, a máxima permitida para o equipamento utilizado.

Os resultados obtidos, por estarem em total concordância com os valores previamente determinados [7] cujos dados permitem calcular um

valor médio de 5,0 grupos OH nm<sup>-2</sup>, demonstram que a termogravimetria pode ser uma técnica confiável para a determinação da composição superficial de óxidos e de outros materiais. Informações pormenorizadas sobre a utilização da termogravimetria na determinação da composição de sílica-gel amorfa [286], e fosfatos lamelares [287] podem ser obtidas na literatura. A título de exemplo, apresenta-se o cálculo efetuado para a amostra 3: uma vez que a massa inicial é de 9,55 mg, o percentual de perda de massa correspondente à condensação dos silanóis corresponde à 0,25 mg de água, o que corresponde à 3,48 drupos OH nm<sup>-2</sup>, visto que a área da amostra é de 500 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>.

Tabela 4. Valores calculados e corrigidos do número de grupos silanóis por unidade de área,  $\alpha_{OH}$ , por termogravimetria, sendo  $m_i$  é a massa inicial da amostra e  $m\%$  o percentual de perda de massa devido à condensação dos grupos silanóis no intercalo de temperatura  $\Delta t$ .  $S_{BET}$  é a área superficial de cada amostra.

| amostra | $S_{BET}/m^2g^{-1}$ | $m_i/mg$ | $m/\%$ | $\Delta t/K$ | $\alpha / OH \text{ m m}^{-2}$ |           |
|---------|---------------------|----------|--------|--------------|--------------------------------|-----------|
|         |                     |          |        |              | calculado                      | corrigido |
| 1       | 321                 | 12,84    | 1,84   | 393-824      | 3,84                           | 5,54      |
| 2       | 503                 | 19,10    | 2,5    | 593-1100     | 3,33                           | 4,33      |
| 3       | 503                 | 9,55     | 2,6    | 543-1243     | 3,48                           | 3,78      |
| 4       | 354                 | 9,27     | 3,2    | 583-1205     | 6,05                           | 6,25      |
| 5       | 503                 | 24,02    | 3,1    | 623-923      | 4,11                           | 5,52      |
| 6       | 270                 | 6,00     | 2,3    | 653-1023     | 5,62                           | 6,73      |
| 7       | 300                 | 7,78     | 2,1    | 453-1103     | 4,68                           | 5,38      |
| 8       | 354                 | 8,92     | 2,4    | 413-1158     | 4,53                           | 4,93      |
| 9       | 354                 | 14,92    | 2,6    | 591-862      | 5,00                           | 6,60      |

As curvas TG e calorimetria exploratória diferencial, DSC, de SL, são apresentadas nas figuras 42 e 43, respectivamente.

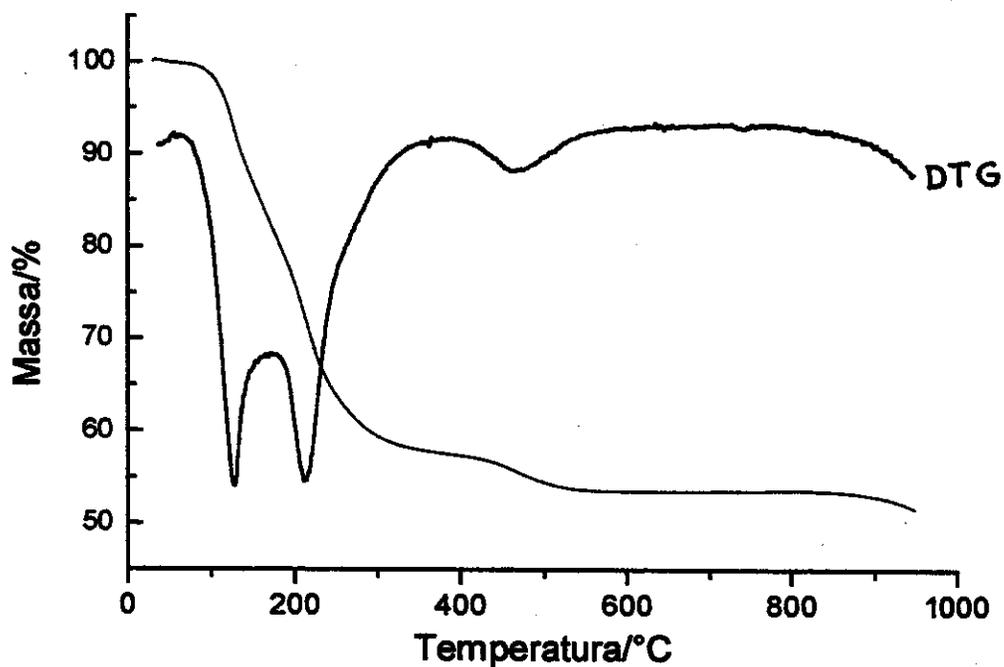


Figura 42. Curvas termogravimétrica e DTG de SL.

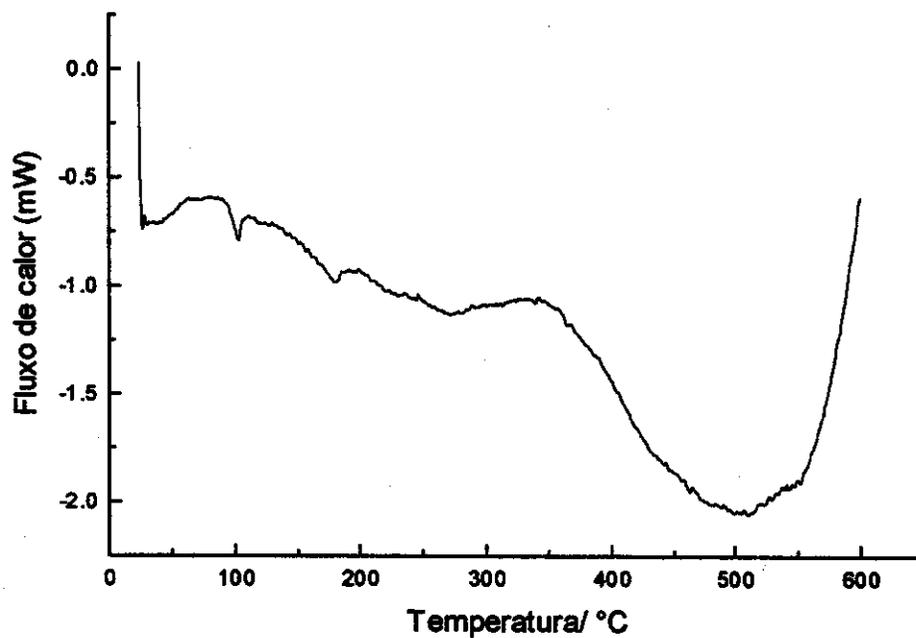


Figura 43. Curva DSC de SL.

Analisando a curva TG, podemos verificar que a sílica lamelar obtida pela rota da diamina neutra inicia sua degradação térmica em torno de 100 °C, ocorrendo duas perdas de massa até aproximadamente 300 °C. Entre aproximadamente 400 °C e 550 °C, verifica-se uma nova perda de massa.

Uma quarta e última etapa de perda de massa inicia-se em torno de 900 °C, encontrando-se seu final porém, fora da faixa de temperatura coberta pela curva termogravimétrica. Esta última etapa corresponde, certamente, à saída das últimas moléculas de diamina.

Analisando-se a curva DSC, pode-se observar um grande pico endotérmico entre aproximadamente 350°C e 600°C, correspondendo, certamente, à segunda etapa de perda de massa observada na curva TG.

Ao se aquecer a sílica lamelar obtida utilizando-se diaminas neutras como moléculas modeladoras, observa-se a saída das moléculas da diamina [250,253], sendo possível observar-se, utilizando-se microscopia eletrônica de transmissão, bem como difratometria de raios-X, uma transição de fase cristalina: lamelar → hexagonal [250], que ocorre com a amostra no estado sólido.

Em amostras de zircônia lamelar, também obtida utilizando-se diaminas neutras, as transições: lamelar → hexagonal, hexagonal → cúbica, podem ser observadas, utilizando-se difratometria de raios-X.

Assim, a primeira perda de massa entre 100-200 °C, observada na curva TG, corresponde à saída de diamina em quantidade suficiente para determinar a transição de fase lamelar → hexagonal, conforme pode ser constatado analisando-se o difratograma de raios-X de SL, calcinado à 200 °C durante 30 minutos, como mostra a figura 44.

No referido difratograma, observa-se apenas a presença do pico referente ao plano 001, o que indica a presença da fase hexagonal [250]. Portanto, a segunda etapa de perda de massa observada na curva TG, e que representa a etapa mais endotérmica na termodegradação do material lamelar, conforme pode ser constatado analisando-se a curva DSC. Esta

etapa, corresponde à saída das últimas moléculas de diamina, conduzindo o material à fase amorfa, conforme constatado por difratometria de raios-X, tendo-se calculado, com base na curva DSC, uma entalpia associada de  $1,8 \text{ kJ g}^{-1}$ .

Vale a pena notar que, o pico endotérmico associado à perda de massa que conduz à transição lamelar  $\rightarrow$  hexagonal possui área marcadamente menor, evidenciando que a transição da fase hexagonal para a fase amorfa, é aquela mais desfavorável termodinamicamente.

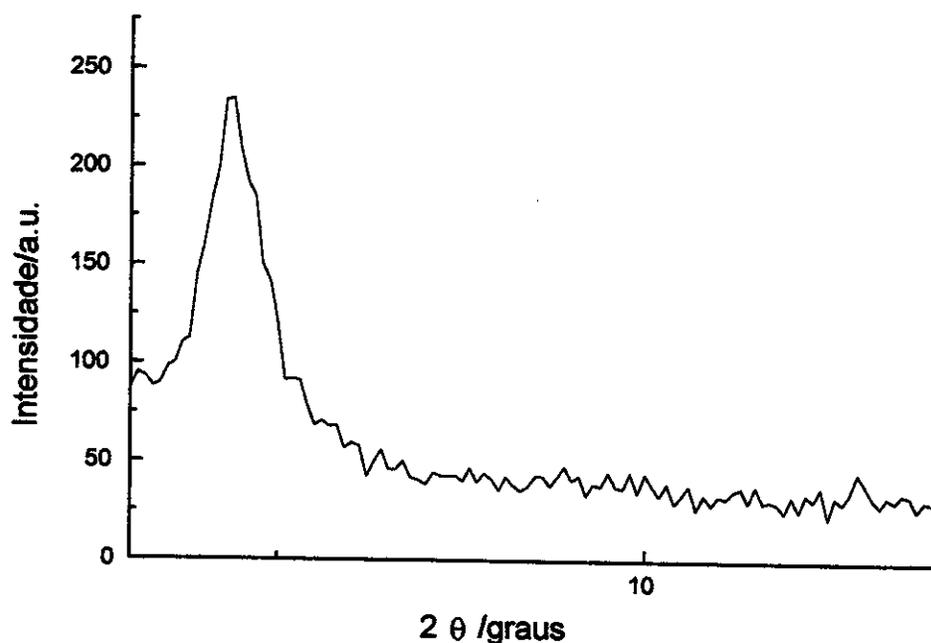


Figura 44. Difratograma de raios-X de SL, calcinado à  $200 \text{ }^\circ \text{C}$  durante 30 minutos.

Como pode ser observado no difratograma de SL calcinado à  $80 \text{ }^\circ \text{C}$  durante 30 minutos e apresentado na figura 45, nesta temperatura, ainda observa-se a presença da fase lamelar, porém, comparando-se os difratogramas de SL não calcinado, com os difratogramas das amostras calcinadas, pode-se constatar que, à medida que o material é aquecido, sua

crystalinidade é progressivamente diminuída, conforme pode ser constatado pela diminuição gradativa na intensidade do pico referente ao plano 100.

Verifica-se uma total concordância entre os dados de TG, DSC e difratometria de raios-X para as amostras calcinadas, podendo-se acompanhar as perdas de massa associadas a cada uma das transformações estruturais sofridas pela matriz lamelar. Assim, pode-se concluir pela possibilidade de se efetuar um estudo cinético das respectivas transformações estruturais, utilizando-se para isto os dados de termogravimetria não isotérmica.

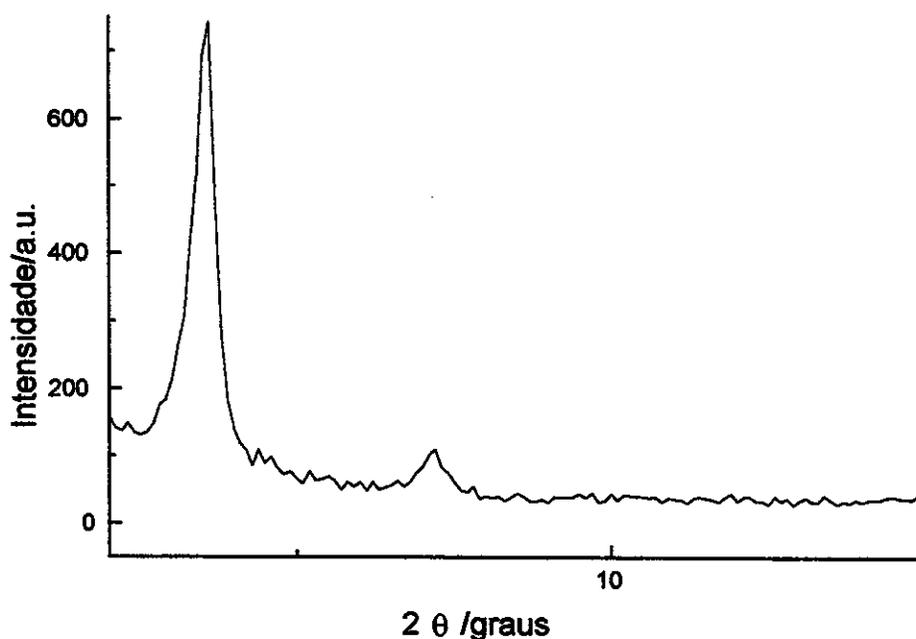


Figura 45. Difratograma de raios-X de SL, calcinado à 80 °C durante 30 minutos.

A curva termogravimétrica da matriz SL10Cu é apresentada na figura 46. O primeiro fato a ser destacado é a maior estabilidade do material dopado com cobre, que inicia sua degradação térmica em torno de 122 °C, visto que a primeira etapa de perda de massa, de aproximadamente 1,5%, deve-se à saída de água fisissorvida. Além disso, comparando-se os perfis de ambas as curvas, pode-se perceber que a cinética de saída das moléculas de

diamina do interior das lamelas é também bastante diferente para os dois materiais.

Este fato indica que, a presença de cobre dificulta a saída inicial das cadeias das diaminas, provavelmente pelo fato dessas cadeias não mais saírem isoladamente, uma a uma, mas em aglomerados coordenadas ao metal. Este mesmo fato porém, termina por determinar que saída das cadeias das diaminas ocorrerá muito mais rapidamente, uma vez que estas abandonam o interior das lamelas em aglomerados de várias cadeias, terminando por antecipar a temperatura em que o percentual de massa perdida torna-se crítico, conduzindo à necessidade de um reordenamento estrutural do material.

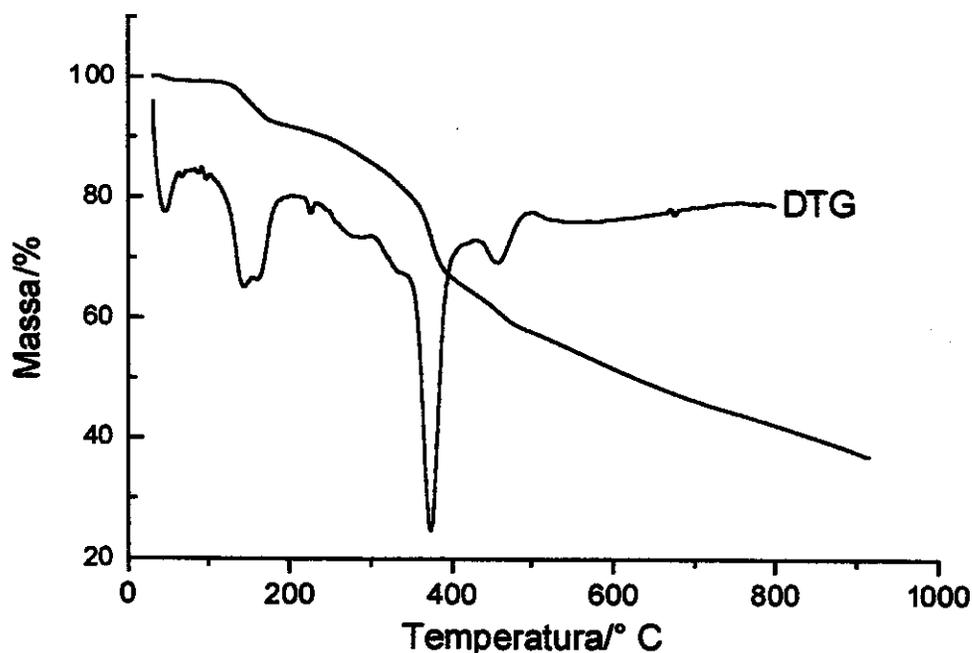


Figura 46. Curvas termogravimétrica e derivativa de SL10Cu.

A curva termogravimétrica de SL15Cu é apresentada na figura 47. O primeiro fato a ser destacado, é a maior estabilidade térmica de SL15Cu em relação à SL10Cu, iniciando sua degradação térmica em 160 °C.

Assim, utilizando os materiais dopados com  $\text{CuCl}_2$ , verifica-se que, quanto maior a quantidade de metal incorporada à sílica lamelar obtida pela rota da diamina neutra, maior será a estabilidade térmica do material. A explicação para este fenômeno é aquela fornecida para a maior estabilidade térmica de SL10Cu, uma vez que, quanto maior a quantidade de metal presente no sistema, maior será o número de cadeias de diamina que estarão coordenadas, e que abandonarão o interior das lamelas não isoladamente, mas em aglomerados coordenados ao metal.

Com uma maior quantidade de metal presente, pode-se também supor uma estequiometria de coordenação mais irregular, formando-se aglomerados cada vez maiores.

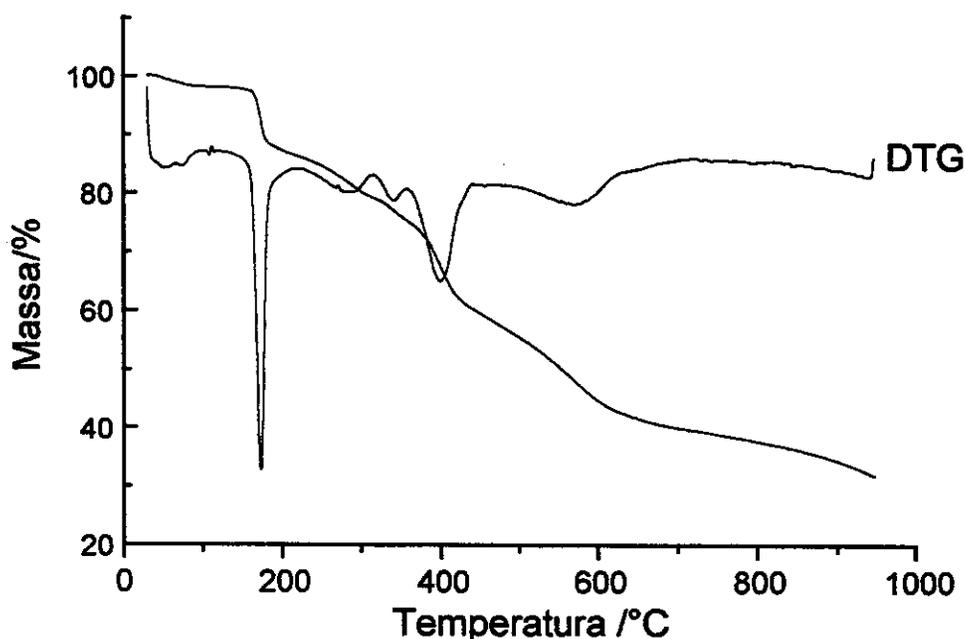


Figura 47. Curva termogravimétrica de SL15Cu.

As curvas TG e DSC de SLNi estão apresentadas nas figuras 48 e 49, respectivamente.

Como pode ser observado analisando-se a curva TG da matriz dopada com níquel, excetuando-se a primeira etapa de perda de massa, da ordem de 7%, devida à perda de água, a degradação térmica de SLNi inicia-se apenas

à 250 °C, o que significa um aumento de 150 °C na estabilidade térmica do material quando comparada à sílica lamelar não dopada.

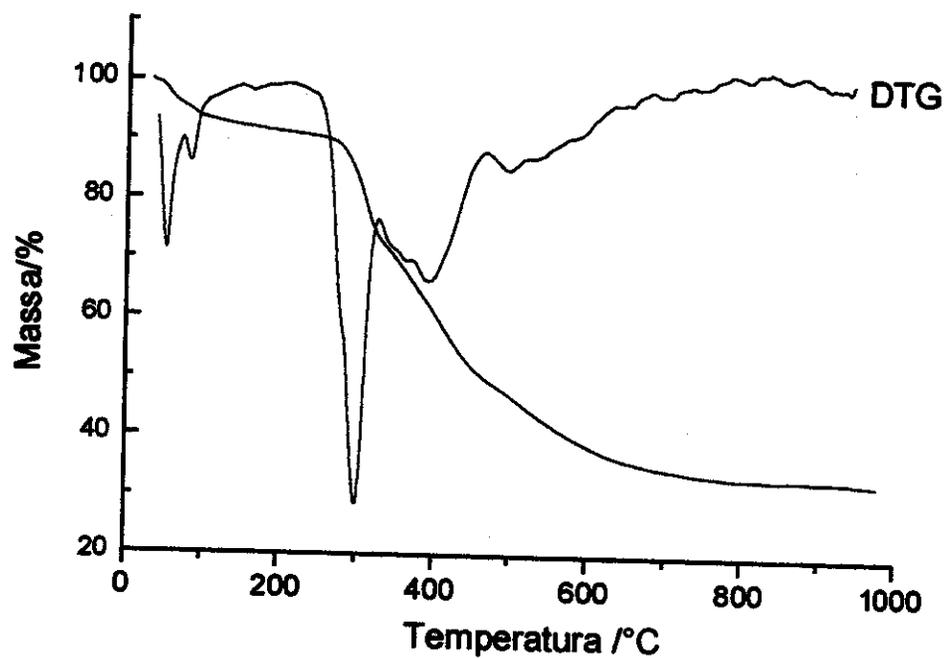


Figura 48. Curva termogravimétrica de SLNi.

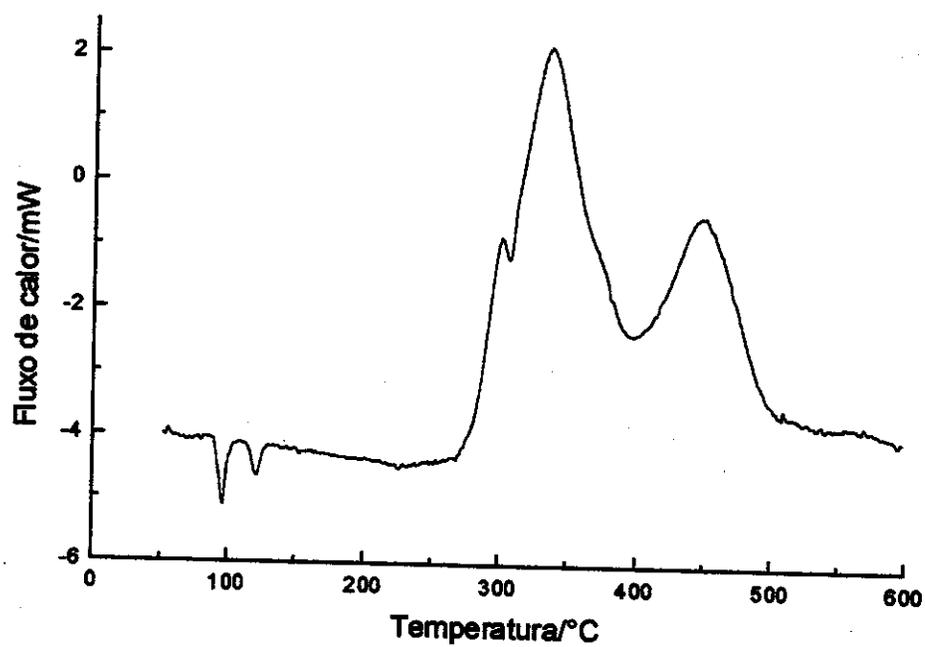


Figura 49. Curva DSC de SLNi.

Na curva DSC da mesma matriz, podem ser observados dois pequenos picos endotérmicos entre 95 e 125 °C, correlacionados com a primeira etapa de perda de massa. Novamente, um grande pico endotérmico entre 350 e 450 °C pode ser observado, sendo atribuído à saída de diaminas, conduzindo à formação das fases hexagonal e amorfa, consecutivamente.

Com base nas curvas TG obtidas para SL10CuN e SL15CuN, pode-se constatar que a cinética de saída das diaminas do espaço intralamelar é bastante diferente para as duas amostras. Além disso, conforme anteriormente verificado para as matrizes dopadas com cloreto de cobre, a matriz com maior quantidade de cobre incorporada é a mais estável termicamente, no tocante à estabilidade térmica da fase lamelar.

Assim, nas curvas TG das matrizes dopadas, a primeira perda de massa observada corresponde à saída de diamina em quantidade suficiente para determinar a transição de fase lamelar → hexagonal. Além disso, vale a pena salientar que a matriz dopada com 10,0 mmol de sulfato de cobre, inicia sua degradação térmica à 230 °C, enquanto que a dopada com igual quantidade de nitrato de cobre, inicia a mesma degradação à 152 °C. Tal fato deixa evidente a notável influência do contra-íon na estabilidade térmica de matrizes dopadas.

Comparando-se as curvas TG e DSC de todas as matrizes dopadas, verifica-se, como comportamento geral em relação à matriz lamelar não dopada, um aumento da estabilidade térmica da fase lamelar, acompanhado, por sua vez, de uma concomitante diminuição na estabilidade térmica da fase hexagonal.

A título ainda de ilustração, as curvas TG e DSC de SLCuAce e a curva TG de SLCuFt são mostradas nas figuras 50 a 52, respectivamente.

Verifica-se que para a matriz dopada com acetato de cobre, que a etapa mais endotérmica de perda de massa é justamente a última, associada à transição hexagonal → amorfo. Assim, o contra-íon empregado parece exercer influência sobre a referida transição estrutural apenas no que diz respeito à faixa de temperatura em que a mesma se verifica, sem contudo

propiciar um abaixamento significativo da entalpia envolvida, proporcionalmente ao valor observado para a fase lamelar.

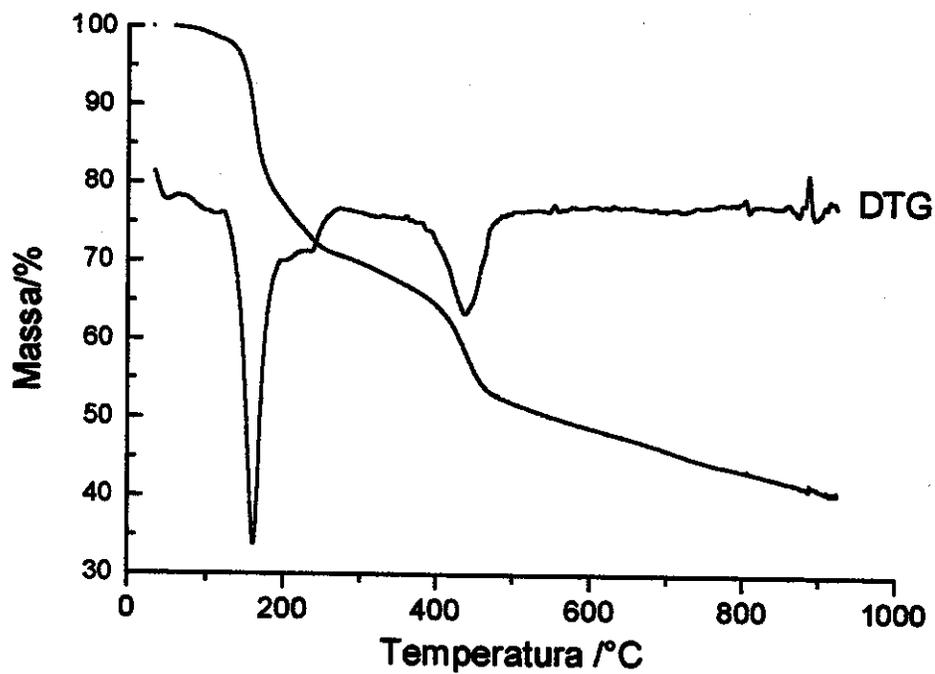


Figura 50. Curvas TG e DTG de SLCuAce.

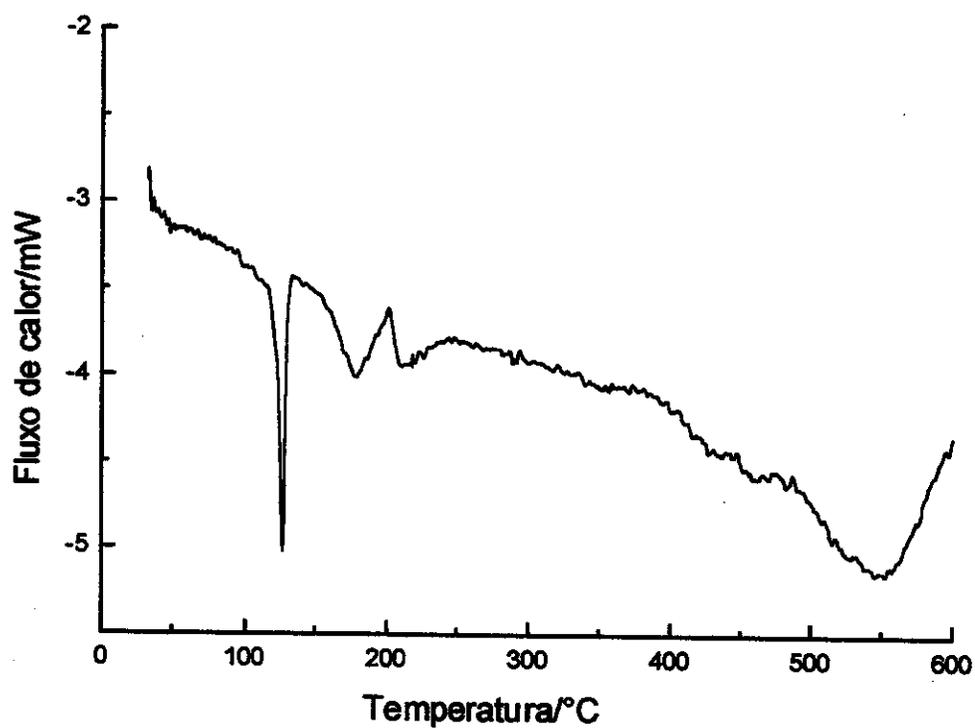


Figura 51. Curva DSC de SLCuAce.

Para a matriz dopada com ftalocianina de cobre, cuja curva TG é mostrada na figura 52, observa-se um comportamento similar ao observado para as demais matrizes: a maior etapa de perda de massa associa-se à transição lamelar → hexagonal, com a transição hexagonal → amorfo associando-se a uma perda de massa de aproximadamente 15%.

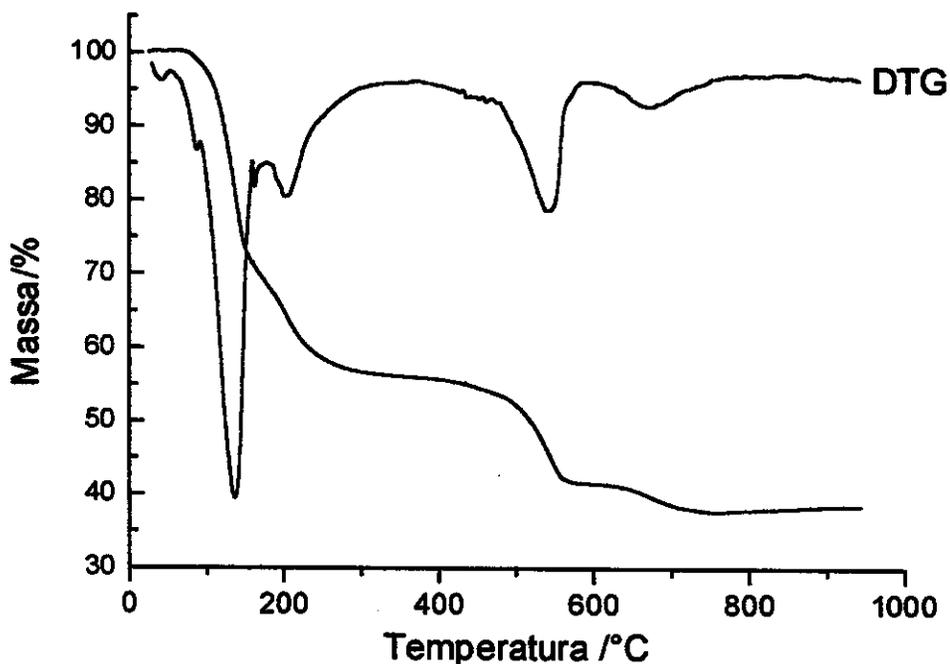


Figura 52. Curvas TG e DTG de SLCuFt.

As curvas TG e DTG de SLCu10N e SLCuS são mostradas nas figuras 53 e 54, respectivamente.

As etapas de perda de massa associadas à saída de moléculas de água fisissorvida, devem, evidentemente ser desconsideradas para efeito da comparação da estabilidade térmicas das matrizes dopadas. Assim, comparando-se estas duas últimas curvas termogravimétricas com as demais, podemos constatar a seguinte ordem de estabilidade térmica para as matrizes: SL10Cu (122 °C) < SLCuN (152 °C) < SLCuS(230 °C).

Estes últimos dados são da mais alta relevância, uma vez que demonstram, de forma insofismável, o efeito exercido pelo contra-íon sobre a

estabilidade térmica da matriz nestes três casos considerados, pois tanto o cátion como a quantidade de metal incorporada, são idênticos.

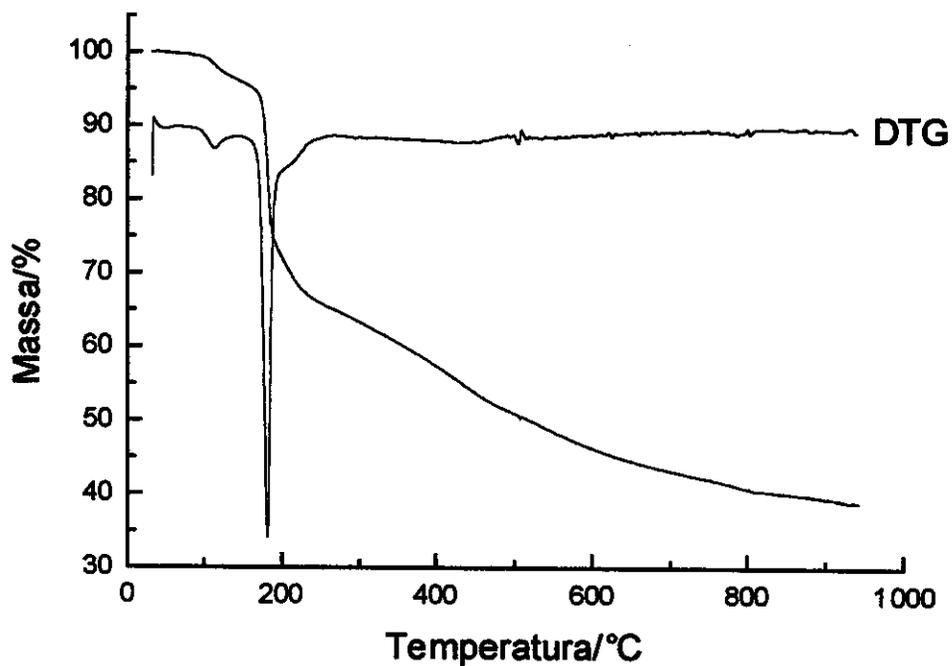


Figura 53. Curvas TG e DTG de SLCu10N.

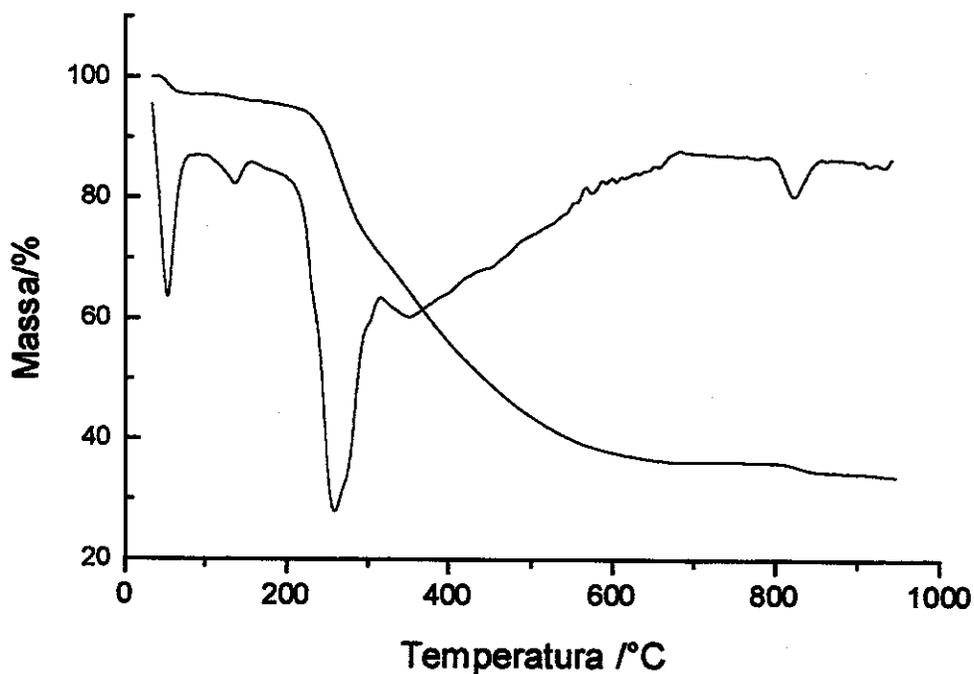


Figura 54. Curvas TG e DTG de SLCuS.

Uma diferença de praticamente 100% no valor da temperatura do início da degradação térmica pode ser observada entre as matrizes dopadas com cloreto e sulfato de cobre, o que é realmente notável.

É curioso também notar que, conforme pode ser constatado analisando-se os dados da tabela 2, do ponto de vista da influência exercida sobre a estrutura, os efeitos também são diferentes. Assim, demonstra-se que, dependendo não apenas do metal utilizado, e da quantidade deste, mas também dependendo do contra-íon presente, os efeitos sobre a estabilidade térmica da matriz podem ser devidamente controlados.

A curva TG de SLAG é mostrada na figura 55. Comparando-se esta curva com a da matriz SL10CuN, na figura 53, verifica-se que a matriz com prata apresenta uma maior estabilidade térmica, iniciando sua termodegradação em 170 °C. Evidencia-se, neste caso, a influência do cátion metálico sobre a estabilidade térmica, consequência de suas características coordenativas.

As curvas TG e DTG de SLCo e SLCr são mostradas nas figuras 56 e 57, respectivamente.

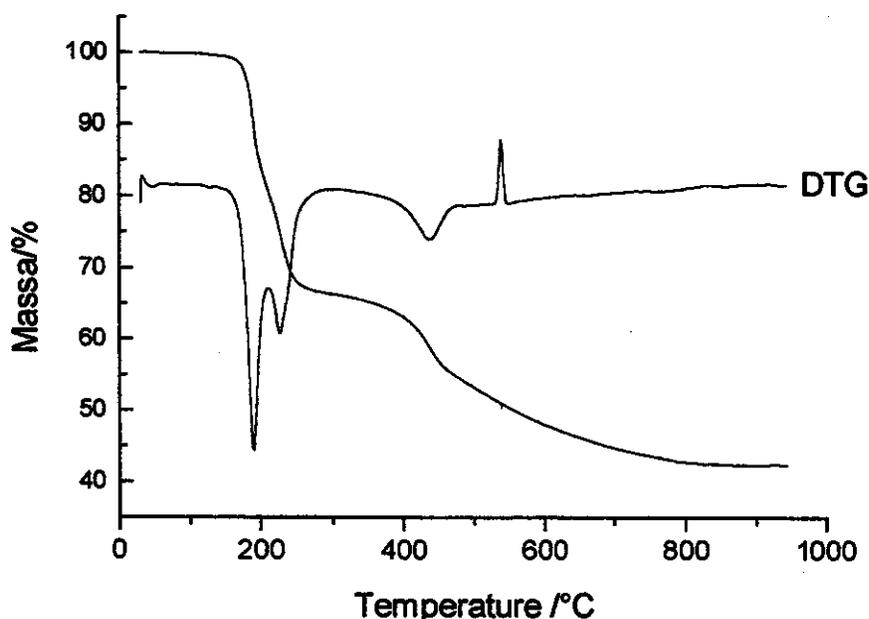


Figura 55. Curvas TG e DTG de SLAG.

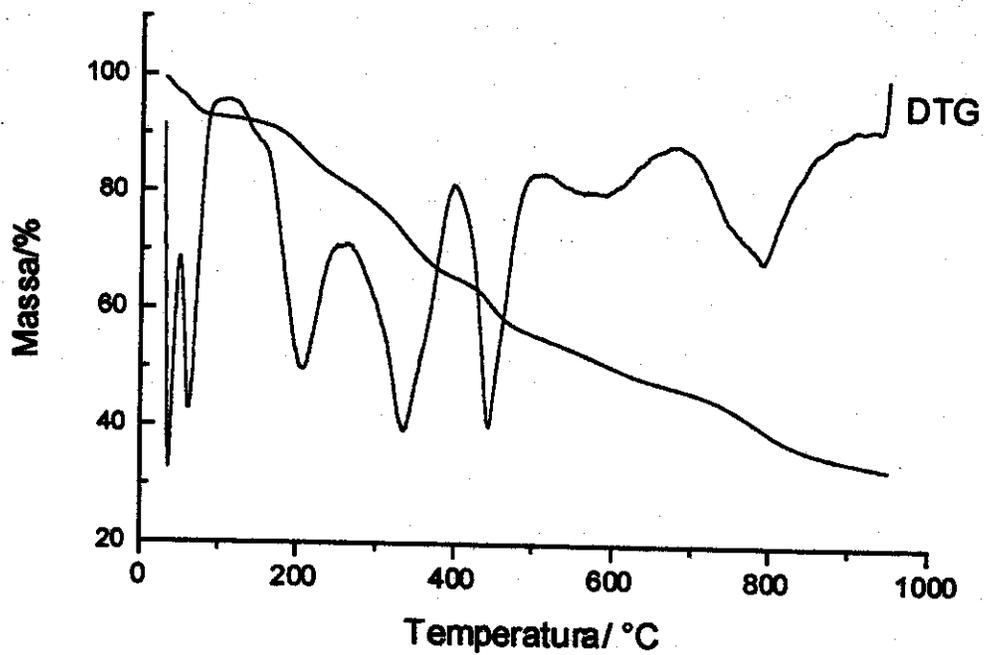


Figura 56. Curvas TG e DTG de SLCo.

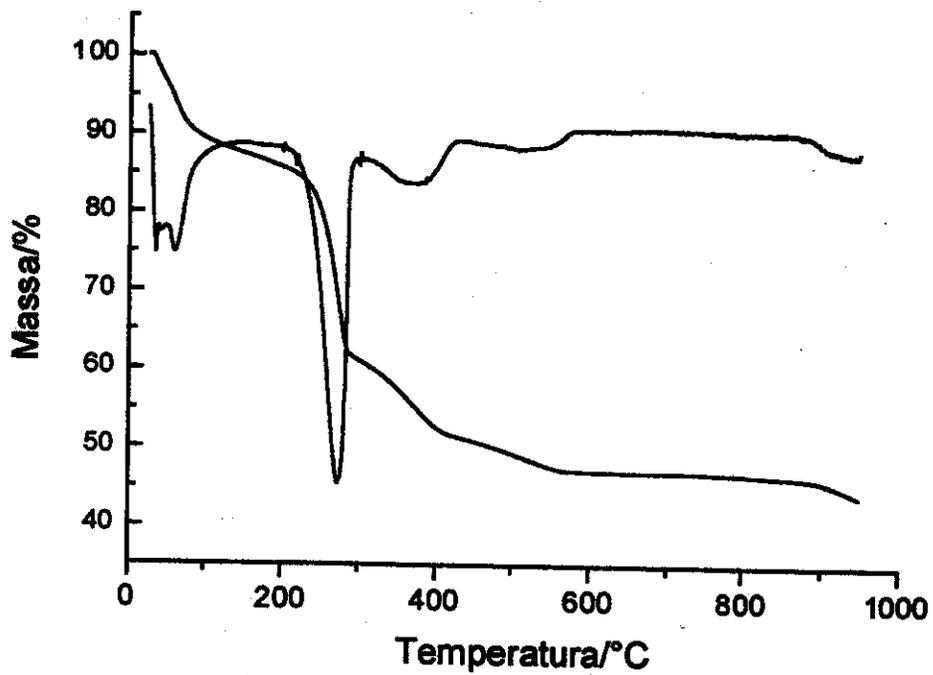


Figura 57. Curvas TG e DTG de SLCr.

Comparando-se as curvas TG das matrizes dopadas com 10,0 mmol de  $MCl_2$ , verifica-se a seguinte ordem de estabilidade térmica:  $SLCo(119\text{ }^\circ C) < SL10Cu(130\text{ }^\circ C) < SLMn(152\text{ }^\circ C) < SLCd(175\text{ }^\circ C) < SLHg(180\text{ }^\circ C) < SLCr(212\text{ }^\circ C) < SLNi < (250\text{ }^\circ C) < SLZn(313\text{ }^\circ C)$ .

Com base nos dados apresentados acima, bem como nos dados obtidos para as matrizes  $SL10CuN$  e  $SLAg$ , fica evidente a influência do metal sobre a estabilidade térmica da matriz. É curioso notar que os cloretos de cádmio e mercúrio, que tiveram uma influência virtualmente idêntica sobre as estruturas das respectivas matrizes dopadas, exerceram uma influência praticamente também idêntica sobre suas estabilidades térmicas. Assim, torna-se claro que os efeitos sobre a estrutura e sobre a estabilidade térmica das matrizes encontram-se intimamente relacionados.

Comparando-se a estabilidade térmica da sílica lamelar com a da matriz dopada mais estável termicamente ( $SLZn$ ), verifica-se um aumento de mais de 200 % no valor da temperatura do início da degradação térmica.

As curvas TG e DTG de  $SLZn.Hmpa$  são mostradas na figura 58.

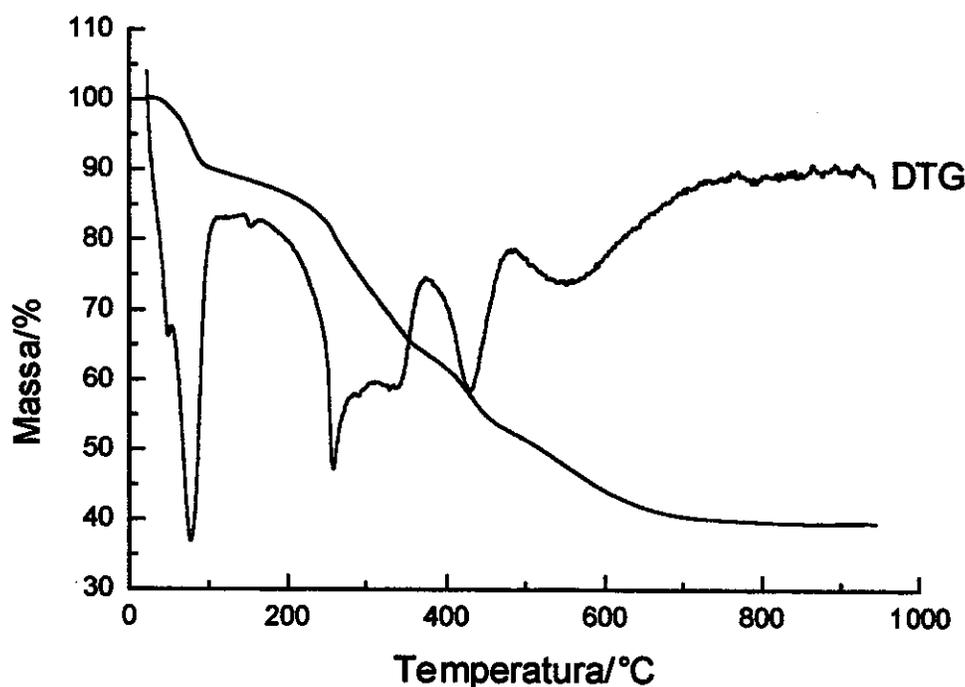


Figura 58. Curvas TG e DTG de  $SLZn.Hmpa$ .

Conforme pode ser observado, a matriz inicia sua termodegradação a 120 °C uma vez que a perda de água fisissorvida deve ser desprezada, o que significa uma diminuição de 193 °C com relação à matriz SLZn. Assim, verifica-se que o fato do íon  $Zn^{2+}$  já possuir uma de suas valências ocupadas por uma molécula de hmpa, impedindo portanto a formação de um maior número de ligações com as moléculas de diamina do híbrido lamelar, terminam por determinar uma significativa redução na estabilidade térmica da matriz dopada. Portanto, uma forma de conseguir-se dopar a matriz com 10,0 mmol de  $Zn^{2+}$  sem contudo aumentar de forma tão acentuada sua estabilidade térmica, seria utilizar-se um aduto de zinco, em vez do próprio haleto como dopante.

Com base nos dados obtidos para as matrizes dopadas com zinco, verifica-se não apenas que a matriz lamelar é capaz de incorporar adutos em sua estrutura, o que pode ser bastante significativo na utilização da matriz lamelar como suporte para catalisadores, pode ser convenientemente utilizada para controlar sua estabilidade térmica.

As curvas TG de SLZn, SLCd e SLHg são mostradas nas figuras 59-61, respectivamente.

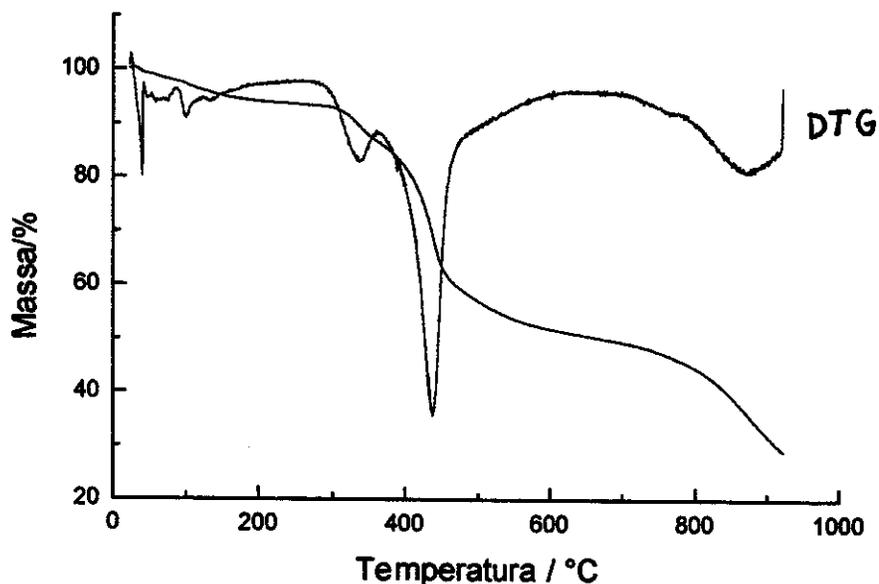


Figura 59. Curvas TG e DTG de SLZn.

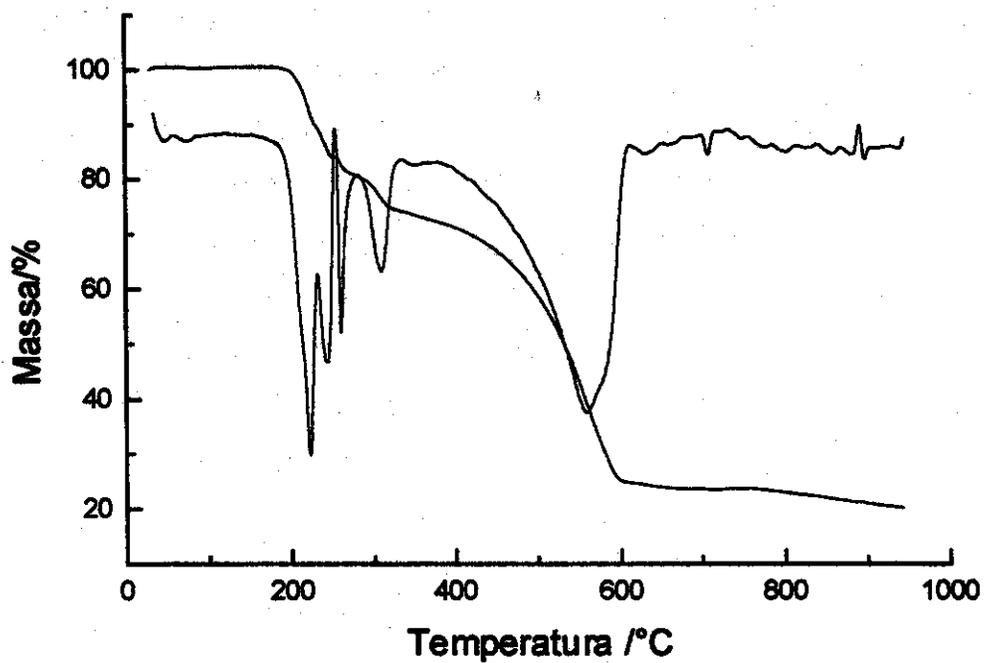


Figura 60. Curvas TG e DTG de SLCd.

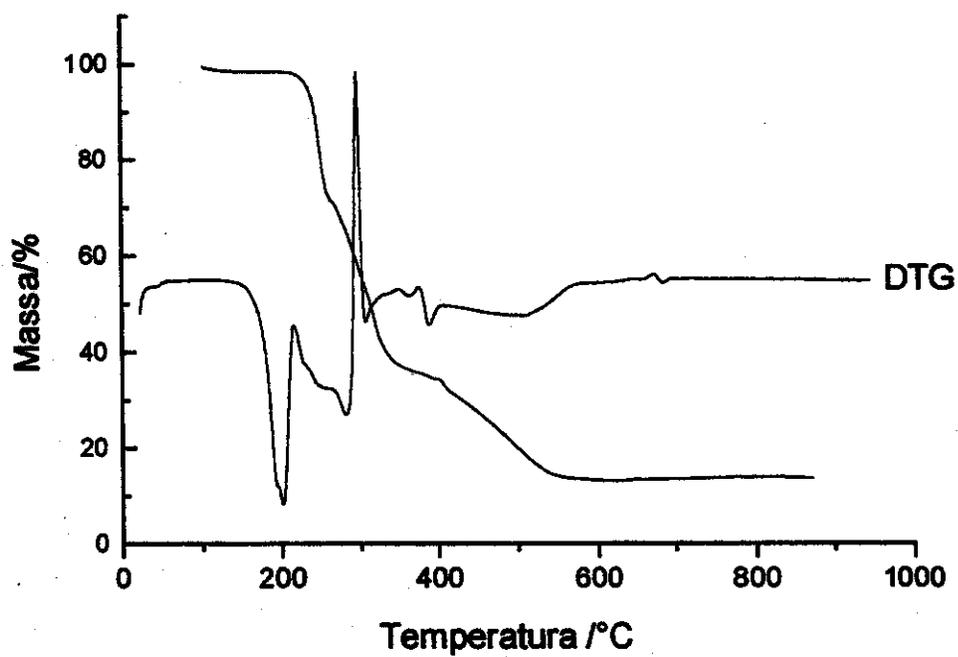


Figura 61. Curvas TG e DTG de SLHg.

Conforme pode ser observado analisando-se os perfis das respectivas curvas, a cinética do processo de termodegradação para a primeira etapa, referente à transição lamelar → hexagonal, é diferente para cada uma das matrizes dopadas, independentemente das semelhanças estruturais entre as matrizes SLCd e SLHg.

#### 4.1.4. Adsorção e calorimetria

As medidas calorimétricas foram efetuadas a fim de se determinar os valores das entalpias de imersão de alguns dos materiais obtidos, além de se estudar a capacidade de adsorção dos materiais lamelares obtidos pela rota da diamina neutra.

Utilizou-se a chamada técnica de quebra de ampolas, utilizando-se sempre 100,0 cm<sup>3</sup> de solvente calorimétrico. Os resultados serão apresentados conjuntamente, independentemente da classe a que os compostos pertençam.

Primeiramente, a fim de se determinar o valor de entalpia envolvido na quebra da própria ampola, efetuaram-se sete medidas envolvendo a quebra de ampolas vazias em água. Os valores obtidos foram: -76,65; 8,98; 6,99; -16,30; -9,90; 3,00 e -104,30 mJ. Podendo-se constatar que o valor entálpico associado à quebra da ampola é relativamente baixo, com valores aleatórios, uma vez que não se tem controle sobre a espessura da camada de vidro da ampola, nem sobre a força empregada em cada caso para a sua quebra.

Promoveu-se em seguida, a quebra de duas ampolas contendo 3,90 e 17,5 mg de SL, obtendo-se respectivamente os valores -58,70 e -99,75 mJ. Como pode-se observar, a entalpia de imersão de SL pode ser tida como praticamente nula, uma vez que não difere dos valores entálpicos encontrados para algumas das ampolas vazias. Verifica-se ainda que, apesar da relação solvente/soluto ser bastante elevada, o material mostra-se insolúvel em água, conforme seria de se esperar, tendo em vista que, tanto o substrato de sílica, quanto as moléculas de diaminododecano são virtualmente insolúveis em água.

A fim de se determinar a influência da cristalinidade dos materiais lamelares modificados com metais de transição sobre suas entalpias de imersão, determinou-se esses valores de entalpia para SL10Cu e SL15Cu, e também para uma sílica amorfa contendo diaminododecano e dopada com

8,0 mmol de  $\text{CuCl}_2$ . Obteve-se o material amorfo utilizando-se a mesma rota de síntese descrita para a obtenção de SL, reduzindo-se porém de 3,3 para 2,2 o número de moles de água utilizado.

Para SL10Cu foram efetuadas cinco medidas e para SL15Cu, sete. Efetuaram-se também sete medidas para o material amorfo. Para efeito de comparação, os valores de entalpia (J) em função da massa (g) são apresentadas sob forma de gráfico para esses três materiais, nas figuras 62 a 64, respectivamente.

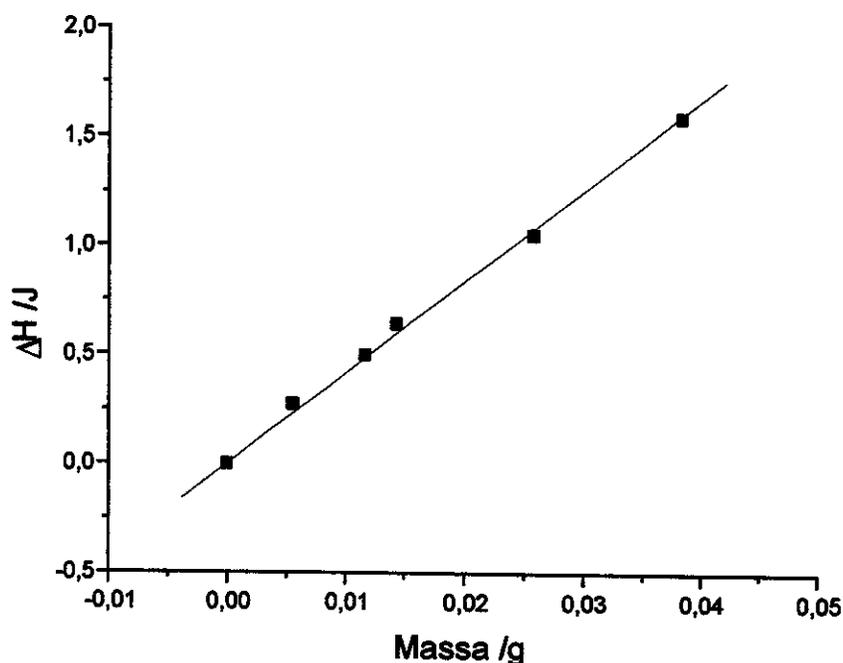


Figura 62. Entalpia de imersão em função da massa para SL10Cu.

O primeiro fato importante a ser notado é que, enquanto para SL10Cu e SL15Cu a entalpia de imersão exibe uma dependência linear com relação à massa, conforme mostrado nas figuras 62 e 63, para o material amorfo os valores de entalpia mostram-se aleatórios. Além disso, os valores de entalpia para a matriz amorfa são todos exotérmicos enquanto que para SL10Cu e SL15Cu são todos endotérmicos.

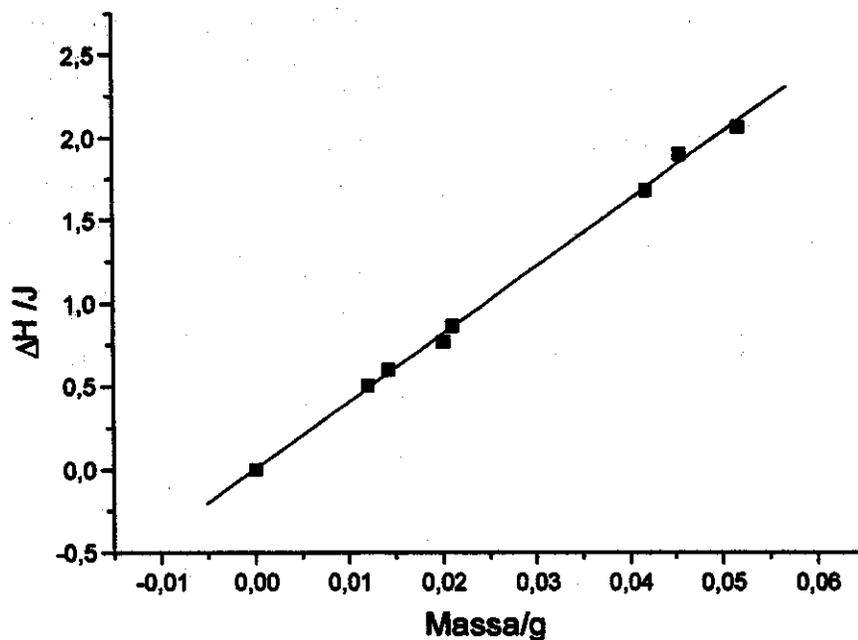


Figura 63. Entalpia de imersão em função da massa para SL15Cu.

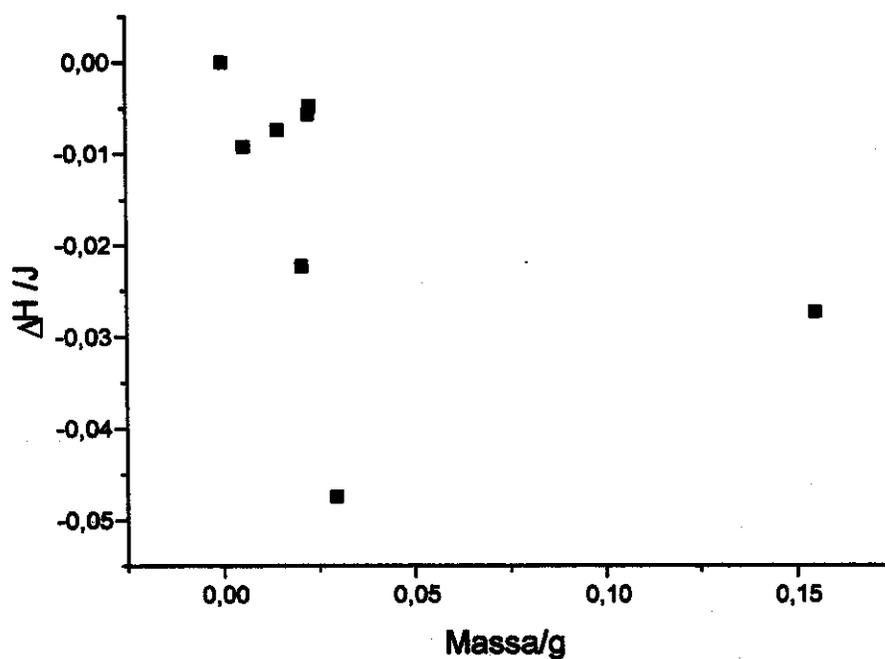


Figura 64. Entalpia de imersão em função da massa para sílica amorfa contendo diamino dodecano e dopada com 8,0 mmol de  $\text{CuCl}_2$ .

Para o material amorfo, foram obtidos valores entálpicos variando de -4,71 a 47,40 mJ, conforme ilustra a figura 64. Os valores de entalpia de imersão para SL10Cu e SL15Cu são, respectivamente,  $41,81 \pm 0,02$  e  $40,54 \pm 0,02$  Jg<sup>-1</sup>. Ambas as retas apresentam coeficiente de correlação igual a 0,999.

Comparando-se os valores entálpicos obtidos para SL10Cu e para o material amorfo, que foram dopados respectivamente com 10.0 e 8.0 mmol de CuCl<sub>2</sub>, pode-se constatar que a simples presença do metal não é determinante na obtenção de um valor endotérmico ou exotérmico para o processo, assim como não determina uma relação linear entre massa e entalpia.

A existência de uma variação linear entre entalpia de imersão,  $\Delta_{\text{wet}}H_m^\theta$  e massa, pode ser considerada como consequência, e portanto uma medida da cristalinidade do material estudado. Assim os valores praticamente idênticos de  $\Delta_{\text{wet}}H_m^\theta$  encontrados para SL10Cu e SL15Cu, sendo contudo ligeiramente menor para SL15Cu, que contudo foi dopado com uma quantidade menor de metal, encontram-se em concordância com esta hipótese, tendo em vista que, conforme determinado por difratometria de raios-X, SL10Cu e SL15Cu apresentam mesma estrutura cristalina, diferindo apenas pela distância interlamelar, que é menor para SL15Cu.

A capacidade de adsorção da sílica lamelar obtida foi testada com relação aos íons Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup>. Para tanto, amostras de 0,20 g do material lamelar foi deixado sob agitação em 30,0 cm<sup>3</sup> de uma solução do respectivo cloreto metálico por 24h, após o que foram efetuadas as titulações das soluções de partida e dos respectivos sobrenadantes, utilizando-se uma solução 0,02 mol dm<sup>-3</sup> de EDTA [288]. Todas as titulações foram efetuadas em triplicata.

O número de moles fixos (adsorvidos) foi calculado através da equação:  $n_f = [(C_i - C_{\text{sob}})/m] \times V$ , sendo  $C_i$  a concentração inicial da solução utilizada,  $C_{\text{sob}}$  a concentração da solução sobrenadante,  $m$  a massa de

material adsorvente utilizado e V o volume da solução contendo a espécie a ser adsorvida.

Os resultados obtidos são apresentados na tabela 5. Comparando-se os dados da referida tabela, podemos constatar que a matriz utilizada apresenta uma capacidade de adsorção para o níquel, sendo a capacidade de adsorção para o cobre aproximadamente quatro vezes maior do que a observada para o cobalto. Além disso, para o cobre, a quantidade de íons adsorvidos aumenta com o aumento da concentração utilizada, enquanto que para o cobalto, esta variação nem sempre é crescente. Em suma, comparando-se os dados da tabela 5, verifica-se que a ordem de afinidade da matriz lamelar pelos cátions metálicos divalentes é:  $Ni > Cu > Co$ .

A fim de se determinar se essas diferentes capacidades de adsorção devem-se a alguma causa termodinâmica, as entalpias de adsorção para esses dois íons foram determinadas utilizando-se a técnica de quebra de ampolas, sendo utilizadas soluções dos respectivos haletos metálicos como solvente.

Para os três íons considerados utilizou-se soluções com concentração  $8,0 \times 10^{-3}$  e  $0,127 \text{ mol dm}^{-3}$ . Massas da matriz lamelar SL, variando de 2,8 a 16,0 mg foram agitadas em  $100,0 \text{ cm}^3$  de solução, sendo considerado um período de tempo de cinco minutos após a quebra da ampola para a medida da entalpia de adsorção.

Foi ainda efetuada a medida da entalpia de adsorção ao utilizar-se uma mistura de composição  $50,0 \text{ cm}^3:50,0 \text{ cm}^3$  das soluções de concentração  $8,0 \times 10^{-3}$  para cobre e cobalto.

Para a solução de  $\text{Cu}^{2+}$  foram efetuadas cinco medidas, para a solução de  $\text{Co}^{2+}$  seis medidas e para a solução resultante da mistura de ambas as soluções foram efetuadas também seis medidas.

Em todos os casos, a entalpia de adsorção mostra variação relação linear com a massa utilizada, obtendo-se retas com coeficiente de correlação acima de 0,99. O valor entálpico obtido para a adsorção em sílica lamelar da

Tabela 5. Resultados obtidos para as adsorções de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  em sílica lamelar, SL, obtida pela rota da diamina neutra.  $C_i$  é a concentração inicial e  $n_f$  é o número de moles adsorvidos (fixos).

| metal            | $C_i / \text{mol dm}^3$ | $n_f / \text{mmol g}^{-1}$ |
|------------------|-------------------------|----------------------------|
| $\text{Co}^{2+}$ | 0,480                   | 3,0                        |
|                  | 0,232                   | 2,1                        |
|                  | 0,120                   | 3,5                        |
|                  | 0,070                   | 5,2                        |
|                  | 0,030                   | 3,6                        |
|                  | 0,015                   | 1,6                        |
|                  | 0,007                   | 0,5                        |
| $\text{Cu}^{2+}$ | 1,040                   | 16,8                       |
|                  | 0,512                   | 13,2                       |
|                  | 0,252                   | 7,5                        |
|                  | 0,128                   | 6,3                        |
|                  | 0,064                   | 4,1                        |
|                  | 0,030                   | 4,4                        |
|                  | 0,016                   | 2,4                        |
| $\text{Ni}^{2+}$ | 0,780                   | 18,0                       |
|                  | 0,390                   | 15,0                       |
|                  | 0,190                   | 9,0                        |
|                  | 0,125                   | 7,5                        |
|                  | 0,088                   | 8,4                        |
|                  | 0,053                   | 9,9                        |
|                  | 0,027                   | 6,9                        |
|                  | 0,008                   | 2,1                        |

solução 1:1  $\text{Cu}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  foi:  $\Delta_{\text{ads}}H_m^\ominus = -34,44 \pm 0,06 \text{ Jg}^{-1}$ . Os demais valores obtidos encontram-se sumarizados na tabela 6.

Nos processos de adsorção considerados, os cátions livres em solução serão incorporados à matriz lamelar mediante coordenação aos nitrogênios das moléculas modeladoras. Assim, do ponto de vista destes cátions, as variações de entropia serão, em todos os casos, negativas, desprezando aí as variações de entropia advindas da liberação, em solução, das moléculas de água que estivessem solvatando os cátions. Contudo, considerando-se solução e matriz adsorvente como um único sistema, as contribuições entrópicas devidas ao desordenamento estrutural da matriz, como consequência do processo de adsorção, devem ser computadas.

Tabela 6. Entalpias de adsorção para Co(II), Ni(II) e Cu(II) em sílica lamelar, SL.

| C/ $\text{mol dm}^{-3}$ | $\Delta_{\text{ads}}H_m^\ominus/\text{kJ g}^{-1}$ |                   |                    |
|-------------------------|---|-------------------|--------------------|
|                         | Co  | Ni                | Cu                 |
| $8,0 \times 10^{-3}$    | $10,91 \pm 0,06$                                  | $20,73 \pm 0,07$  | $-69,22 \pm 0,03$  |
| 0,127                   | $42,56 \pm 0,06$                                  | $-97,12 \pm 0,06$ | $-106,90 \pm 0,01$ |

Quanto mais negativos os valores de entalpia, mais favoráveis termodinamicamente serão os processos de adsorção. Torna-se portanto coerente que os íons  $\text{Cu}^{2+}$  sejam adsorvidos em maior quantidade que os  $\text{Co}^{2+}$ . O valor negativo de entalpia obtido para o processo de adsorção numa mistura equimolar de ambos os íons, a saber,  $-34,44 \text{ Jg}^{-1}$ , é exatamente metade do valor obtido quando se utiliza apenas a solução dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ , sugerindo que, na presença de quantidades equimolares dos dois cátions, haverá uma adsorção seletiva dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ .

Para a adsorção de níquel pode-se verificar, de acordo com os dados da tabela 6, que o processo de adsorção pode ser endotérmico ou exotérmico, dependendo da concentração utilizada.

Comparando-se os difratogramas de raios-X das matrizes lamelares dopadas com cobre, níquel e cobalto, verifica-se que a adição de cobalto determina um maior desordenamento estrutural do que a adição de cobre ou níquel.

Para fins de raciocínio, podemos considerar a existência de dois processos envolvidos no processo de adsorção de cátions metálicos em solução pela matriz lamelar: 1) a coordenação dos íons metálicos pelos átomos de nitrogênios das diaminas (processo exotérmico) e 2) desordenamento estrutural ocasionado pela reorientação das cadeias de diamina a fim de propiciar a coordenação (processo endotérmico).

Assim, para a adsorção de cobre, quanto maior a quantidade de metal adsorvida maior o desordenamento estrutural, resultando num valor global endotérmico para o processo de adsorção.

Para a adsorção de cobre, que determina o menor desordenamento estrutural entre os três cátions considerados, a entalpia de coordenação é menor do que a de desordenamento estrutural, implicando num valor resultante exotérmico.

O níquel por sua vez, exibe um comportamento intermediário, existindo uma concentração limite à partir da qual a entalpia de coordenação superará a entalpia envolvida no processo de desordenamento estrutural, podendo-se observar portanto, valores endo ou exotérmicos para o processo de adsorção, dependendo da concentração utilizada.

Do ponto de vista entrópico há que se considerar três processos: 1) retirada de íons metálicos da solução e sua incorporação à matriz de sílica, mediante coordenação, com conseqüente diminuição da entropia do sistema; 2) liberação de moléculas de água que se encontravam solvatando os íons metálicos, ocasionando um aumento da entropia do sistema e finalmente, 3)

desordenamento estrutural da matriz de sílica, em função da coordenação, ocasionando, por sua vez um aumento da entropia do sistema.

Assim, uma maior quantidade de íons adsorvidos implica num maior desordenamento estrutural da matriz, sendo portanto entropicamente favorável, num valor mais exotérmico para a entalpia de coordenação, o que significa dizer que é entalpicamente favorável, e num valor mais endotérmico para a entalpia de desordenamento estrutural, desfavorecendo portanto o processo de adsorção.

Conclui-se portanto, que uma maior ou menor afinidade da matriz lamelar de sílica por um dado íon metálico, será consequência de um delicado equilíbrio entre entalpia de coordenação metal-nitrogênio e desordenamento estrutural envolvido. O cátion que apresentar uma entalpia de ligação metal-nitrogênio mais exotérmica, introduzindo contudo o menor ordenamento estrutural possível na matriz, o que irá depender de sua estereoquímica de coordenação, será, presumivelmente, aquele pelo qual a matriz apresentará maior afinidade, podendo-se mesmo inferir-se uma adsorção seletiva. Caso haja competição entre dois cátions A e B, aquele que apresentar um valor mais exotérmico para a entalpia de ligação metal-nitrogênio, introduzindo contudo um desordenamento menor possível na matriz lamelar, será adsorvido preferencialmente. Tais íons A e B podem ser, exemplificados por  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ , respectivamente.

Deve-se lembrar contudo, que a estereoquímica de coordenação adotada pelo metal, dependerá da proporção relativa metal-ligante, o que por sua vez, será função da concentração da solução utilizada.

#### **4.1.5. Cinética da termodegradação não-isotérmica de sílica lamelar**

A curva TG da sílica lamelar, mostrada na figura 42, exibe três etapas de perda de massa: entre 100-150°C, 150-350°C e 400-550 °C, respectivamente. Os difratogramas de raios-X de amostras calcinadas, mostram que, quando aquecida à 200°C, a sílica sofre a transição lamelar → hexagonal, sofrendo a transição hexagonal → amorfo, quando calcinada à 500°C.

Desta forma, a primeira das etapas de perda de massa corresponde à transição lamelar → hexagonal, enquanto que a última corresponde à transição hexagonal → amorfo. A Segunda etapa de perda de massa não se associa a nenhuma transformação estrutural.

Comparando-se portanto as curvas TG da matriz tal qual obtida, com os difratogramas das amostras calcinadas, verifica-se que uma perda de massa de 25%, correspondendo à metade da matéria orgânica presente, uma vez que 50% da massa é composta pelo substrato de sílica, pode ser sofrida pela matriz hexagonal, sem que haja um colapso da estrutura. Apenas quando os últimos 10% de matéria orgânica, correspondendo a 5% da massa total são retiradas, é que se verifica a desestruturação da matriz. Tal fato constitui-se em matéria de interesse, tendo em vista a larga utilização de matrizes porosos, hexagonais, sobretudo em processos catalíticos.

O difratograma de raios-X da amostra calcinada à 200 °C durante 3h é mostrado na figura 44. Conforme pode ser observado, apenas o pico referente ao plano 100 encontra-se presente, confirmando a transição estrutural lamelar → hexagonal.

Os parâmetros cinéticos calculados para as três etapas de perda de massa, utilizando-se o método não isotérmico de Coats-Redfern [289] encontram-se sumarizados na tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros cinéticos associados à termodegradação de sílica lamelar obtida pela rota da diamina neutra. A primeira etapa associa-se à transição lamelar → hexagonal, e a terceira à transição hexagonal → amorfo

| etapa          | $E_a/kJ\ mol^{-1}$ | n | A                    | $\Delta t/^\circ C$ |
|----------------|--------------------|---|----------------------|---------------------|
| 1 <sup>a</sup> | 95                 | 2 | $6,4 \times 10^{11}$ | 65-171              |
| 2 <sup>a</sup> | 110                | 3 | $1,8 \times 10^{11}$ | 171-360             |
| 3 <sup>a</sup> | 166                | 2 | $8,3 \times 10^{10}$ | 381-601             |

Analisando-se os parâmetros cinéticos calculados, verifica-se que a transição hexagonal → amorfo requer uma energia de ativação aprecialmente maior (75% maior) do que a transição lamelar → hexagonal. Além disso, observa-se um aumento progressivo nos valores de  $E_a$  da primeira para a terceira etapas de termodegradação.

O aumento progressivo no valor de  $E_a$ , à medida que moléculas de diamina são retiradas do substrato, certamente é bastante coerente, uma vez que torna-se progressivamente mais difícil retirar-se as moléculas modeladoras, em função de transformações estruturais cada vez mais drásticas. Assim, torna-se coerente que o valor de  $E_a$  seja maior para a transição hexagonal → amorfo, visto que, nesta última etapa do processo de termodegradação, são retiradas, do interior da matriz híbrida, as últimas moléculas da diamina, conduzindo a um colapso total da estrutura. Tal fato é confirmado pela análise da curva DSC (Figura 43) a qual apresenta um grande pico endotérmico entre 350-600°C, correspondendo a um valor de 1,8kJ g<sup>-1</sup>, enquanto que, na faixa de 100-350°C, apenas dois pequenos picos endotérmicos são observados.

Como consequência do raciocínio anteriormente exposto, fica claro que, caso o processo de termodegradação fosse reversível, ou seja, se fosse possível iniciar-se com uma matriz amorfa, terminado-se com uma matriz

lamelar, as transições amorfo → hexagonal e hexagonal → amorfo seriam exotérmicas.

Pode-se portanto concluir que o fator entálpico é o determinante na formação da estrutura lamelar, uma vez que, do ponto de vista entrópico, uma matriz de sílica estruturalmente desordenada, com as moléculas de diamina livres, no estado gasoso, é a conformação termodinamicamente mais estável.

## 4.2. Fluoretos lamelares

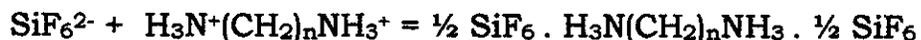
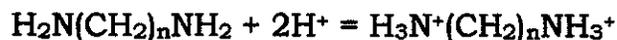
### 4.2.1. Difração de raios-X

Estes materiais constituem-se, eles próprios, em objeto de estudo de grande interesse, tendo em vista que sua obtenção ainda não foi relatada na literatura.

Como afirmado na parte experimental, a própria rota de síntese utilizada para a obtenção destes materiais constitui-se numa inovação, em relação aos procedimentos de síntese usualmente descritos na literatura. Muito embora se faça uso de diaminas neutras para a produção do material lamelar, utiliza-se como precursor para o substrato inorgânico não um alcóxido, mas sim um polímero inorgânico amorfo e sólido. O substrato inorgânico, bem como as moléculas modeladoras, são subseqüentemente dissolvidos em ácido fluorídrico, e, ao, reagirem, formam o híbrido lamelar.

Como se poderá constatar mais adiante, os materiais obtidos exibem uma cristalinidade mais elevada do que a observada para as matrizes lamelares obtidas via processo sol-gel.

Considerando-se a rota de síntese utilizada, as seguintes reações podem ser propostas:



Os grupos  $\text{NH}_3^+$  das diaminas interagem eletrostaticamente com os grupos  $\text{F}^-$  do substrato inorgânico, conforme ilustrado esquematicamente na figura 65.

Evidentemente, uma vez que no substrato inorgânico temos a espécie  $\text{SiF}_6^{2-}$ , as duas cargas negativas encontram-se distribuídas pela espécie química como um todo, e não concentrada nos átomos de flúor conforme representado esquematicamente na figura 68. Porém, como representação simplificada do material obtido, o esquema proposto mostra-se satisfatório.

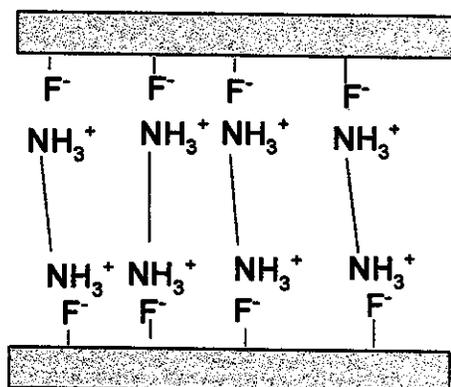


Figura 65. Representação esquemática da interação proposta entre as cadeias das diaminas e o substrato inorgânico nos materiais FL1, FL2 e FL3.

Os difratogramas de raios-X dos materiais F1, F2 e F3, são apresentados nas figuras 66 a 68, respectivamente. Os principais picos de difração, bem como suas respectivas distâncias interplanares encontram-se representados nos próprios difratogramas. Em cada caso, a distância interplanar referente ao plano 001 corresponde ao valor do comprimento de uma cadeia de diamina, o que leva a representar os materiais obtidos conforme anteriormente proposto na figura 65.

Os fatos mais importantes a serem notados com relação aos difratogramas, são a pequena largura, que se relaciona com o tamanho dos grãos, e a grande intensidade dos picos de difração, denotando que os materiais obtidos apresentam uma elevadíssima cristalinidade. Compare-se, por exemplo, o difratograma de FL1 (Fig. 66) com o de SL (Fig. 13), uma vez que para ambos utilizou-se diaminododecano como molécula modeladora.

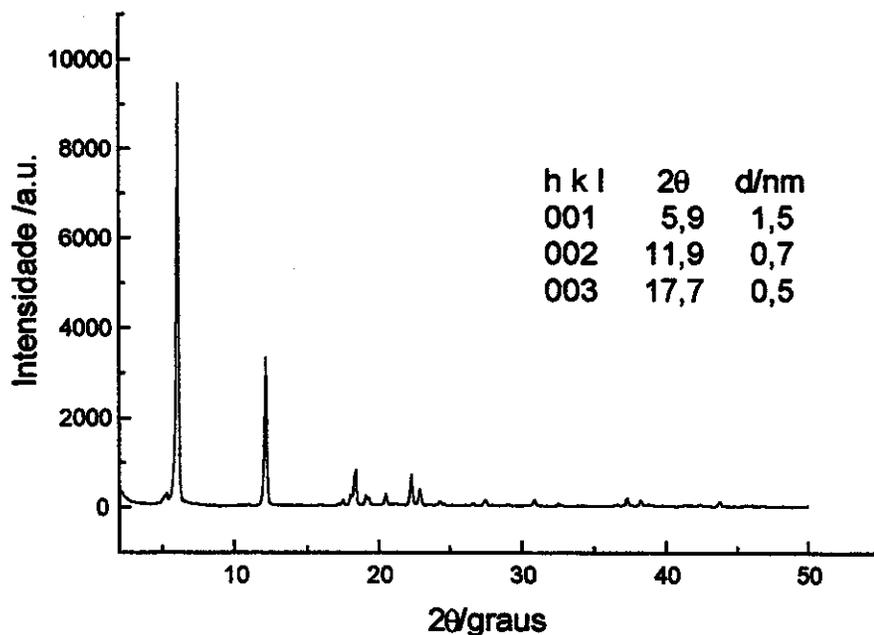


Figura 66. Difratoograma de Raios-X de FL1. Os principais planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares encontram-se inseridos na própria figura.

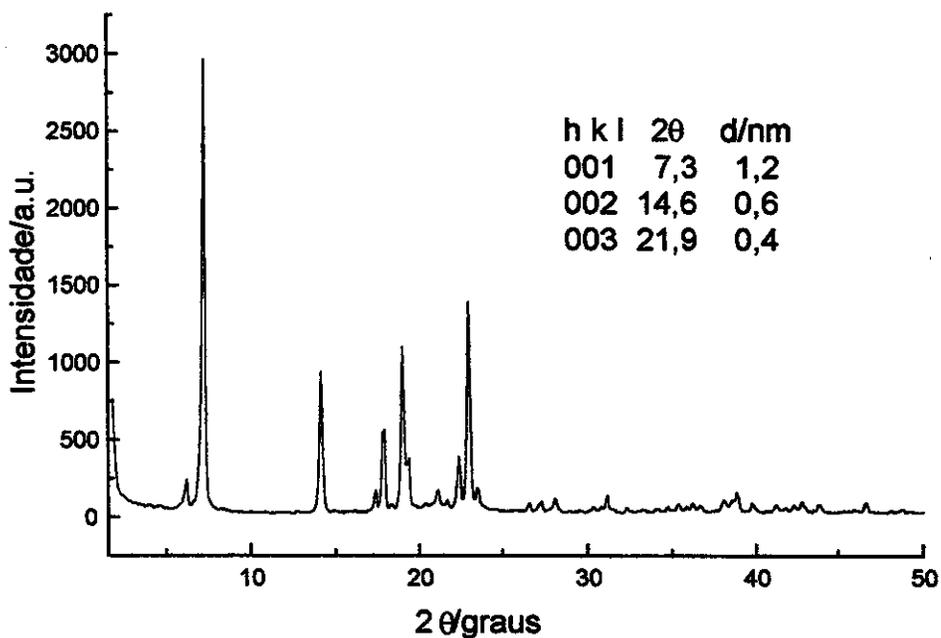


Figura 67. Difratoograma de raios-X de FL2. Os principais planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares encontram-se inseridos na própria figura.

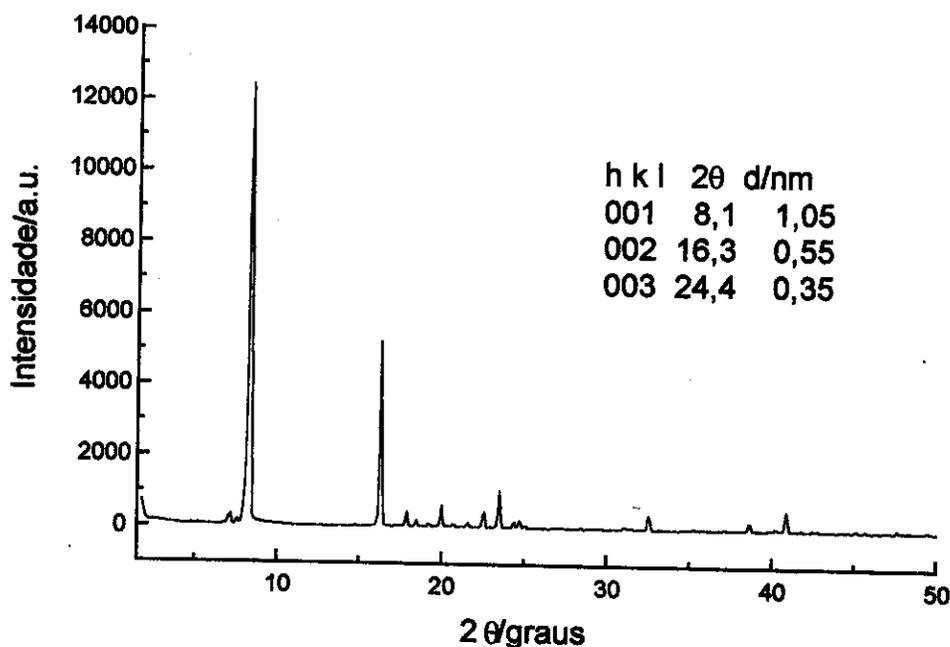


Figura 68. Difratoograma de Raios-X de FL3. Os principais planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares encontram-se inseridos na própria figura.

Os difratogramas evidenciam que os materiais lamelares obtidos pela nova rota de síntese proposta, apresentam uma cristalinidade várias vezes superior àquela exibida por materiais obtidos através do processo sol-gel. Tendo em vista a simplicidade e reprodutibilidade da rota de síntese proposta, a obtenção de fluoretos de silício lamelares utilizando-se alquildiaminas como moléculas modeladoras pode ser considerada como devidamente estabelecida.

Uma micrografia eletrônica de varredura de FL1 é apresentada na figura 69, onde pode-se observar uma típica estrutura sob forma de placas. Micrografias similares foram obtidas para as matrizes FL2 e FL3.

Verifica-se portanto que, para as três matrizes obtidas, a nanoestrutura lamelar reflete-se na morfologia dos grãos, ou seja, na microestrutura.

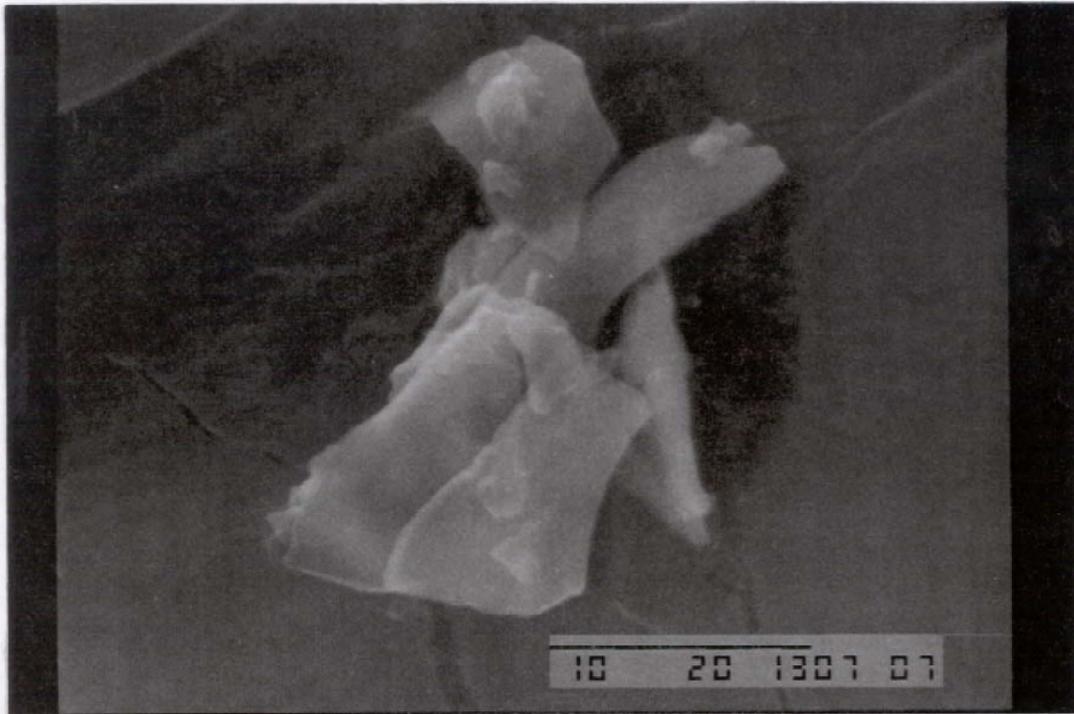


Figura 69. Micrografia eletrônica de varredura de FL1. A barra de escala é dada em micrômetros.

#### 4.2.2. Infravermelho e ressonância magnética nuclear de silício 29

Os espectros na região do infravermelho e de RMN de silício 29 para FL1 são apresentados nas figuras 70 e 71, respectivamente.

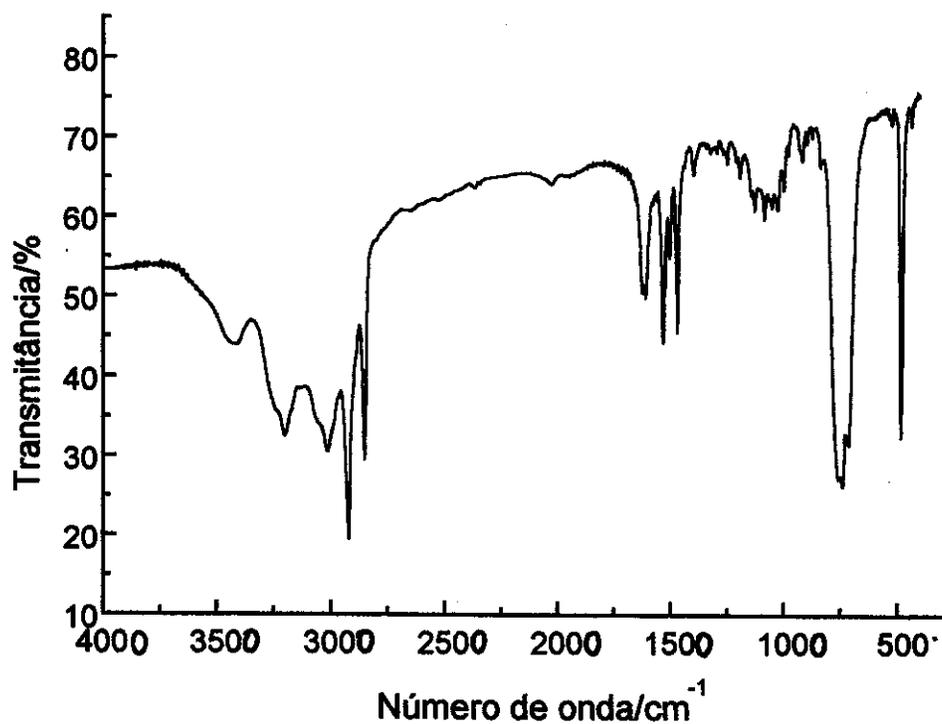


Figura 70. Espectro na região do infravermelho de FL1.

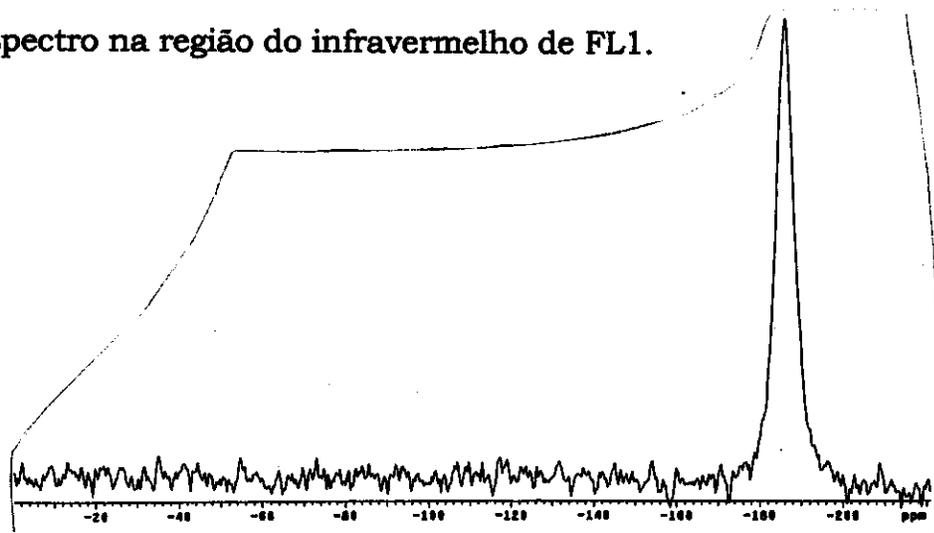


Figura 71. Espectro de RMN de <sup>29</sup>Si de FL1.

No espectro de infravermelho, a banda em  $746\text{ cm}^{-1}$ , característica do de estiramento das ligações Si-F do grupo  $\text{SiF}_6^{2-}$  [290], confirma a identidade do material obtido. Além disso, as duas bandas referentes ao estiramento das ligações NH encontram-se situadas em  $3200$  e  $3013\text{ cm}^{-1}$ , estando portanto deslocadas para menores valores de número de onda da ordem de  $56$  e  $157\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, quando comparadas com a diaminododecano pura. Este fato sugere fortemente que os grupos  $\text{NH}_2$  da diamina encontram-se realmente protonados, conforme sugerido na estequiometria de reação proposta. Para FL2 e FL3, foram obtidos idênticos resultados.

O espectro de RMN exibe um único pico em  $-186\text{ ppm}$ , sem a presença de qualquer ombro ou desdobramento devido à acoplamentos, demonstrando que, a única espécie química presente envolvendo silício é o ânion  $\text{SiF}_6^{2-}$  [285].

### 4.2.3. Termogravimetria

As curvas termogravimétricas de FL3, FL2 e FL1, são apresentadas nas figuras 72-74, respectivamente.

Como pode-se observar, FL1 é termicamente estável até  $185\text{ }^\circ\text{C}$ , ou seja, cerca de  $85\text{ }^\circ\text{C}$  mais estável do que a sílica lamelar obtida a partir do processo sol-gel.

Uma análise do conjunto de dados experimentais obtidos, a saber, difratogramas de raios-X, espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  e curvas termogravimétricas, podemos constatar que, do ponto de vista estrutural, os fluoretos lamelares constituem-se em materiais de elevado ordenamento estrutural, além de mais estáveis termicamente, o que os constitui em materiais de maior potencialidade de utilização, quando comparados com a sílica lamelar obtida utilizando-se diaminas neutras, através do processo sol-gel. Contudo, tendo em vista que para os fluoretos, não se dispõe de

nitrogênios livres, sua utilização como agentes sequestrantes fica, em princípio, descartada.

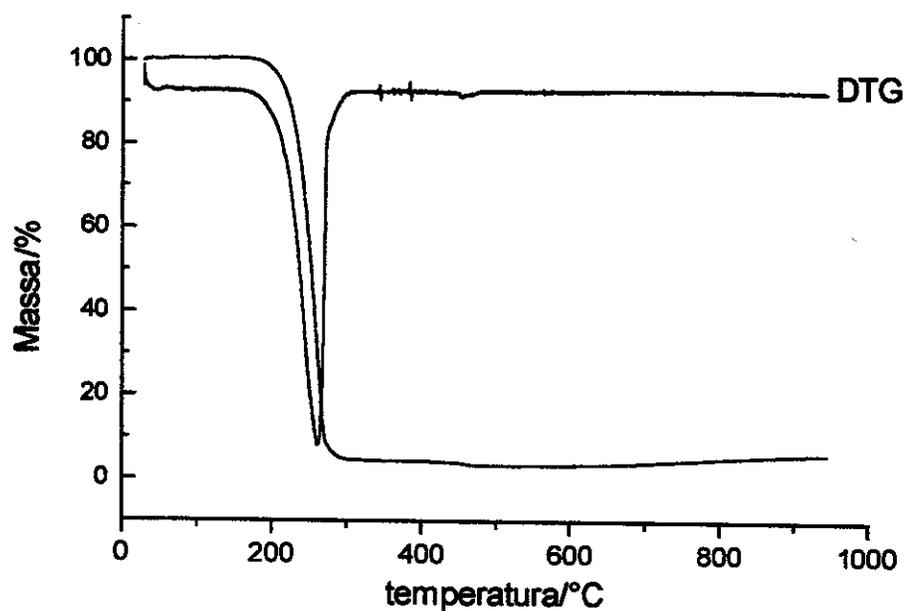


Figura 72. Curvas TG e DTG de FL1.

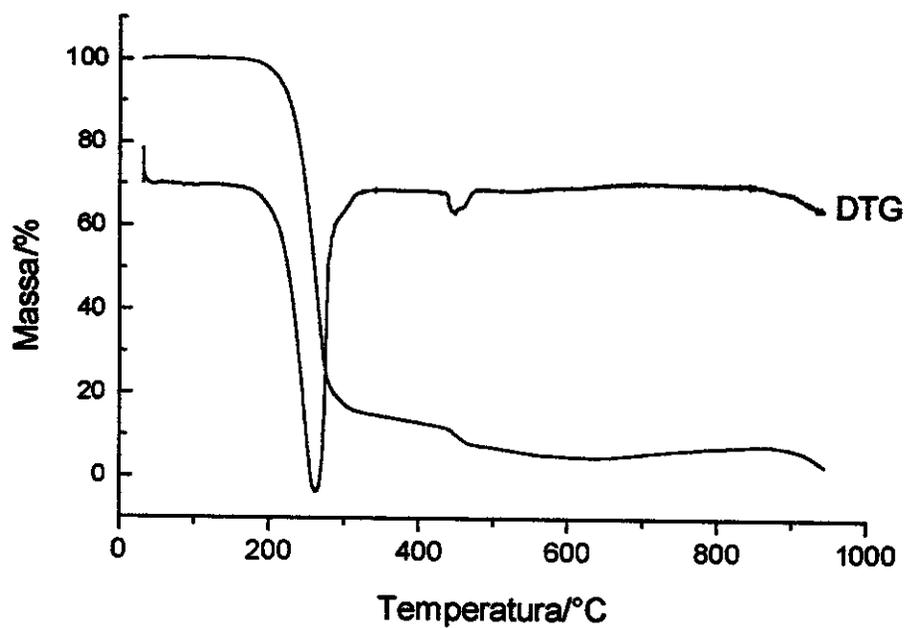


Figura 73. Curvas TG e DTG de FL2.

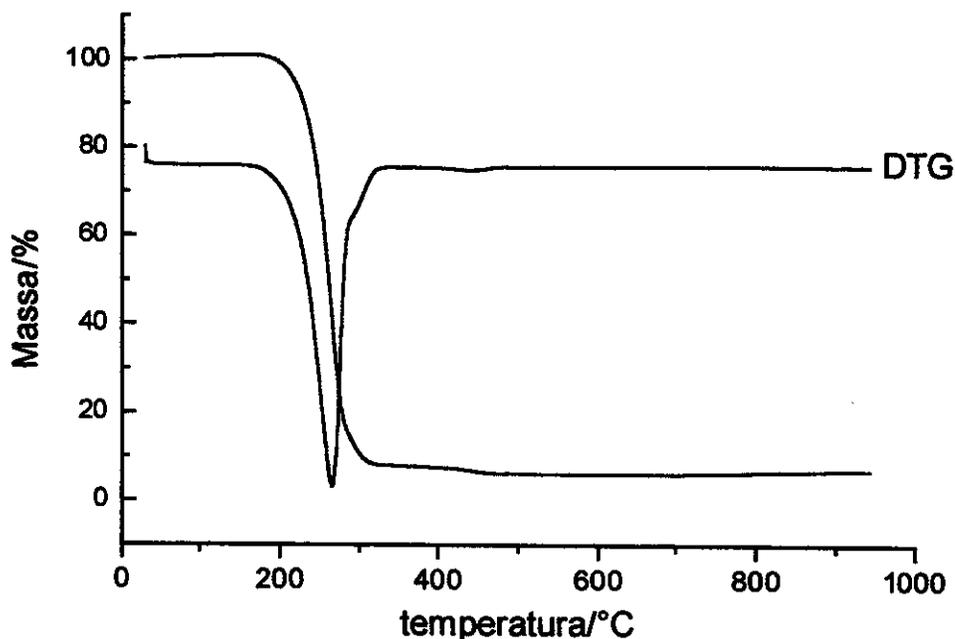


Figura 74. Curvas TG e DTG de FL3.

Pode-se ainda constatar que os três materiais FL1, FL2 e FL3, iniciam sua degradação termica praticamente na mesma temperatura, demonstrando que, ao menos neste caso, o comprimento, e conseqüentemente a massa molar da cadeia carbônica da diamina não exerce influência sobre a estabilidade termica do material.

Este fenômeno é coerente com o fato de que, nos três casos, os grupos que interagem entre si, determinando a estabilidade termica e estrutural do material são os mesmos, isto é  $\text{NH}_3^+$  e  $\text{SiF}_6^{2-}$ .

Após a única etapa de perda de massa, o resíduo presente é da ordem de 5 % a 10 % sugerindo que, ou as moléculas de diamina constituem praticamente toda a massa dos materiais formados, o que estaria de acordo com a existência de uma fina camada de  $\text{SiF}_6^{2-}$  envolvendo as cadeias de diamina, podendo os materiais obtidos serem entendidos como compostos moleculares, ou ocorre a sublimação dos materiais, com o resíduo restante sendo constituído basicamente de silício e carbono.

Uma segunda etapa de perda de massa pode ser observada na faixa de 450-550 °C para as três matrizes. Efetuando-se a calcinação dos materiais em atmosfera ambiente, e portanto oxidante, obtém-se ao final um resíduo de cor escura, correspondendo a aproximadamente 60% da massa inicial, evidenciando a influência da atmosfera utilizada na degradação térmica destes materiais. Esta segunda etapa de perda de massa, provavelmente é devida à sublimação de algum resíduo remanescente, de composição desconhecida, uma vez que não foi efetuada análise do mesmo.

O fato de que, em atmosfera inerte, como a utilizada na obtenção das curvas TG, o resíduo encontra-se na casa dos 5-10%, enquanto em atmosfera oxidante, o resíduo obtido constitui-se em cerca de 60 % da massa inicial, apresentando coloração quase preta, sugere que o mesmo contém carbono. Assim, o resíduo provavelmente constitui-se em algum composto resultante da degradação térmica incompleta das diaminas.

O gráfico da distância interplanar em pm como função do número de carbonos da cadeia da diamina, mostra-se uma reta com coeficiente de correlação igual a 0,96, conforme apresentado na figura 75.

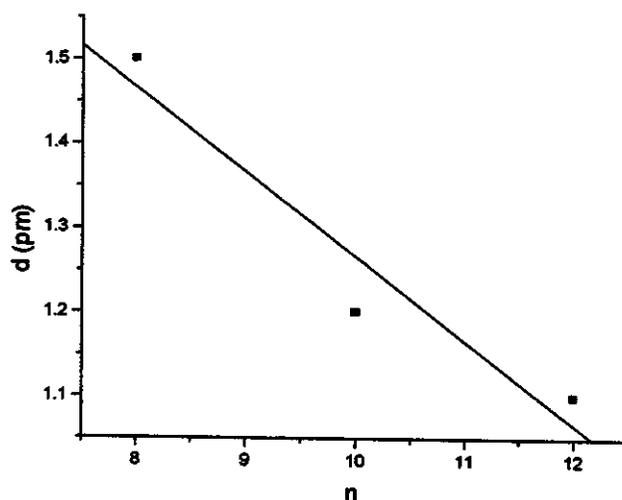


Figura 75. Distância interplanar, em pm, como função do número de átomos de carbono, n, na cadeia de diamina, para fluoretos de silício lamelares de fórmula geral  $\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3$  ( $n = 8, 10$  ou  $12$ ).

#### 4.2.4. Cinética da termodegradação não-isotérmica de fluoretos lamelares

Através do método de Coats-Redfern [289], foram efetuados os cálculos cinéticos para o processo de degradação térmica não isotérmica foram efetuados para as três matrizes lamelares sintetizadas. Os resultados obtidos são sumarizados na tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros cinéticos, energia de ativação,  $E_a$ , ordem de reação, e fator de frequência ou pré-exponencial,  $A$ , para a 1ª e 2ª etapas de degradação térmica não-isotérmica em atmosfera de argônio para fluoretos lamelares de fórmula geral  $\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3$  ( $n = 8, 10$  ou  $12$ ).  $\Delta t$  é o intervalo de temperatura em °C considerado para os cálculos e  $r$  é o coeficiente de correlação.

| matriz/etapa | $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ | $n$ | $A$                   | $\Delta t/^\circ\text{C}$ | $r$   |
|--------------|--------------------------|-----|-----------------------|---------------------------|-------|
| $C_8$        |                          |     |                       |                           |       |
| 1ª           | 127                      | 1   | $5,67 \times 10^{11}$ | 175-338                   | 0,998 |
| 2ª           | 291                      | 2   | $9,62 \times 10^{20}$ | 375-489                   | 0,991 |
| $C_{10}$     |                          |     |                       |                           |       |
| 1ª           | 122                      | 1   | $1,96 \times 10^{11}$ | 161-331                   | 0,999 |
| 2ª           | 564                      | 2   | $2,95 \times 10^{40}$ | 425-486                   | 0,999 |
| $C_{12}$     |                          |     |                       |                           |       |
| 1ª           | 135                      | 1   | $6,82 \times 10^{12}$ | 173-301                   | 0,997 |
| 2ª           | 611                      | 2   | $6,42 \times 10^{43}$ | 397-487                   | 0,999 |

Para todos os materiais estudados, a primeira etapa de perda de massa é rápida, e praticamente total, não havendo, portanto, como distinguir se o que ocorre é a sublimação do composto de intercalação, ou a saída de moléculas de diamina, que em seguida sublimam, juntamente com

o substrato inorgânico. Além do mais, ocorrendo a degradação térmica de uma forma ou de outra, detecta-se, utilizando termogravimetria, um único fenômeno, o que valida, de qualquer forma, os valores dos parâmetros cinéticos, tal como calculados.

Quando calcinadas a 200 °C as amostras ainda preservam uma estrutura lamelar, passando contudo para a fase de baixa cristalinidade quando calcinadas a 500 °C, conforme pode ser constatado analisando-se os difratogramas de raios-X da matriz  $\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2$  apresentado na figura 76 (a) e (b). Podemos considerar a segunda etapa de perda de massa na curva TG como correspondendo à formação de um resíduo de baixa cristalinidade, implicando na destruição da fase lamelar.

Verifica-se ainda que a energia de ativação associada à segunda etapa de perda de massa aumenta paralelamente ao aumento da cadeia carbônica da diamina.

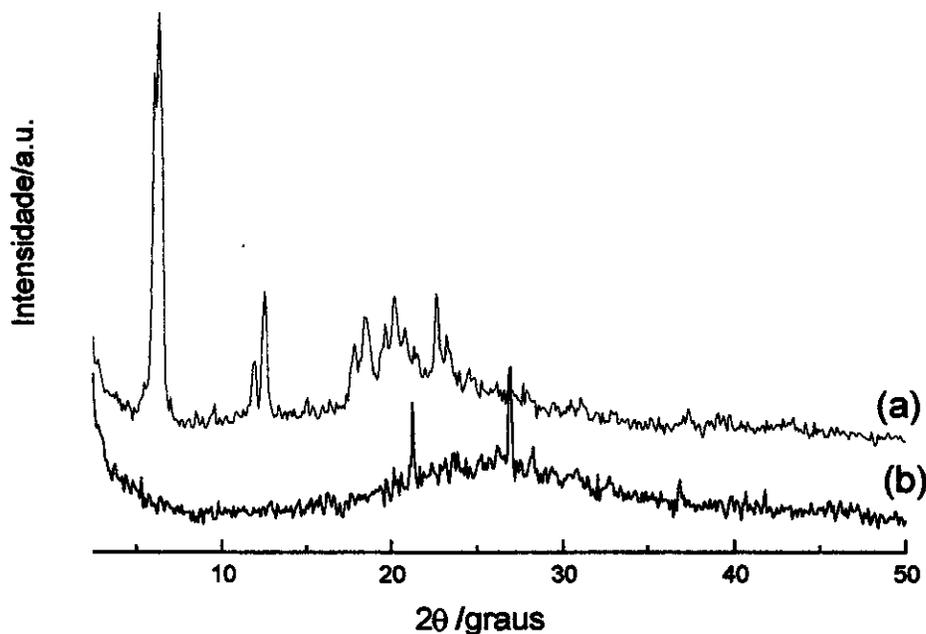


Figura 76. Difratogramas de raios-X da matriz  $\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_3$  calcinada a 200 °C (a) e 500 °C (b).

A primeira etapa de perda de massa, embora represente quase que a totalidade da massa do composto, não implica numa significativa alteração, mas apenas numa redução de cristalinidade. Torna-se portanto natural que a energia de ativação associada a esta etapa de degradação térmica seja menor do que aquela associada à segunda etapa, depois da qual o material apresentará uma baixa cristalinidade, similarmente ao observado para a termodegradação da sílica lamelar.

Comparando-se os valores de energia de ativação calculadas para a primeira etapa de termodegradação dos fluoretos de silício lamelares com os valores calculados para a sílica lamelar, mostrados na tabela 8, verifica-se que, em ambos os casos, os valores calculados situam-se ao redor de  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Contudo, os valores calculados para a última etapa de termodegradação, que na sílica lamelar associam-se à transição hexagonal → amorfo, e nos fluoretos lamelares associam-se à produção de uma matriz de baixa cristalinidade, verificando-se que, para os fluoretos, a passagem de uma estrutura cristalina para uma estrutura amorfa constitui-se em processo com valores significativamente mais elevados de energia de ativação. Pode-se supor que a energia de ativação associada a este processo seja proporcional à cristalinidade inicial da matriz lamelar. Assim sendo, quanto maior a cristalinidade da matriz de partida, maior a energia de ativação da etapa de conversão da matriz de cristalina em amorfa.

### 4.3. Óxidos mistos, lamelares ou hexagonais, envolvendo silício, alumínio, zircônio e titânio

#### 4.3.1. Difração de raios-X

O difratograma de raios-X do híbrido TiZr é apresentado na figura 77. Como pode ser observado, o pico referente ao plano 100 encontra-se claramente definido em  $4,5^\circ$  com  $d = 1,96$  nm.

A análise elementar efetuada utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura (EDS), confirma a estequiometria 1:1 para o híbrido zircônia-titânia. Assim, tem-se um óxido hexagonal misto. Além, disso, conforme pode ser constatado através das micrografias eletrônicas de varredura mostradas nas figuras 78-81 o material obtido constitui-se de partículas esféricas, com diâmetro médio de  $5 \mu\text{m}$ .

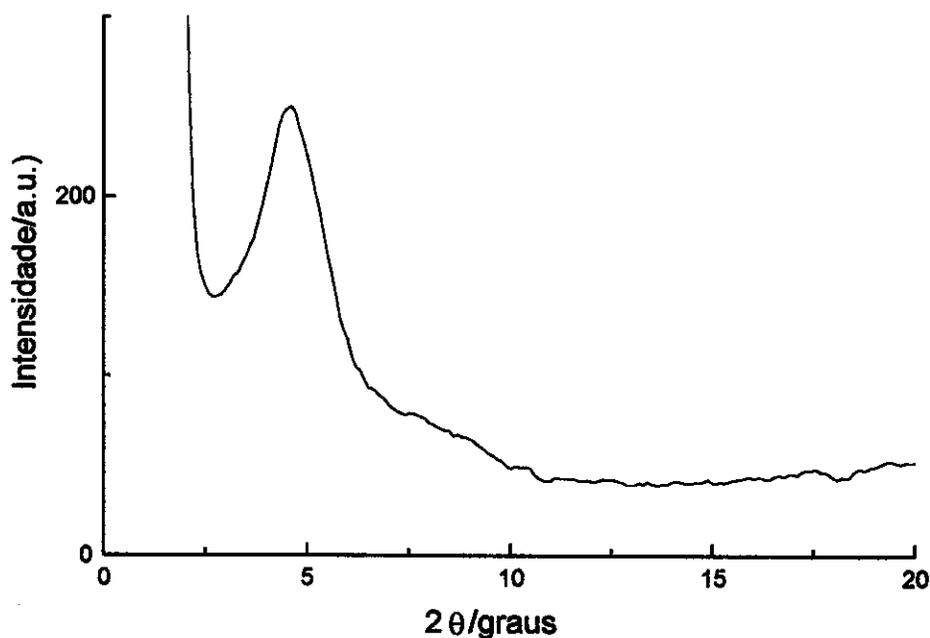


Figura 77 . Difratograma de raios-X de TiZr.

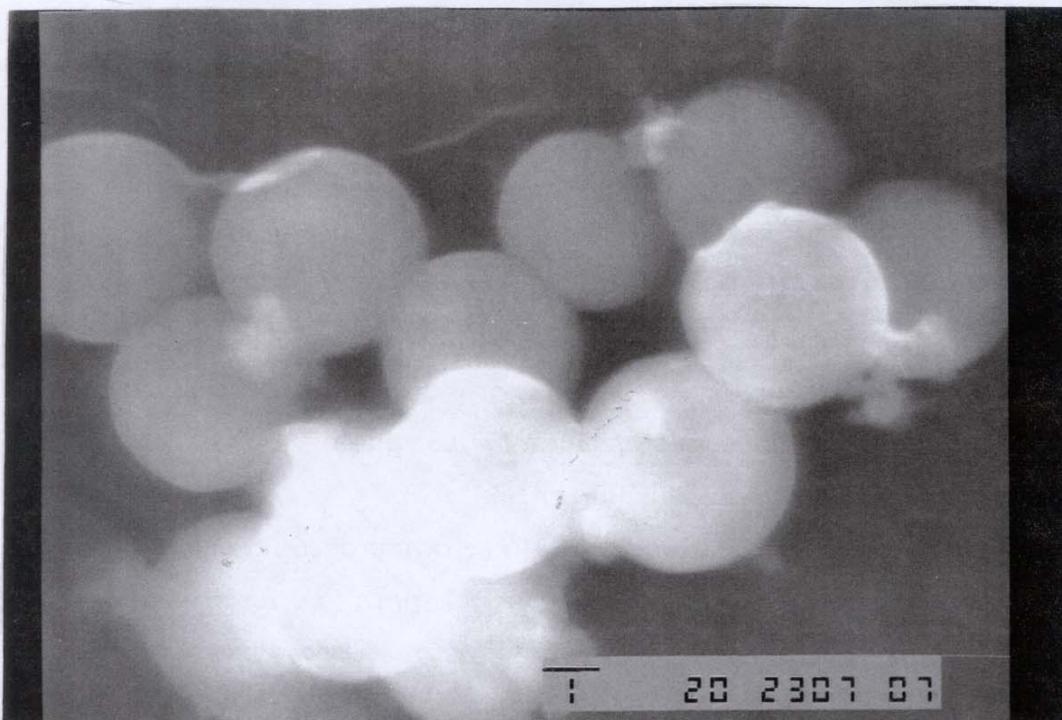


Figura 78. Micrografia eletrônica de varredura de TiZr, tal como obtido. A barra de escala é dada em micrômetros.

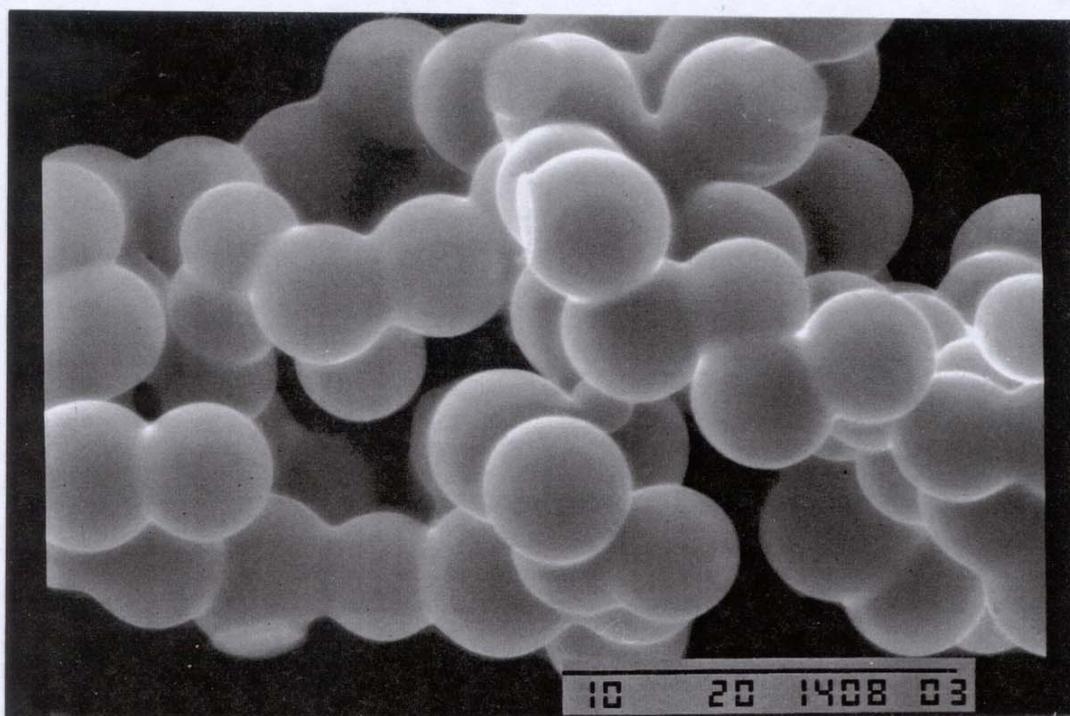


Figura 79. Micrografia eletrônica de varredura de TiZr calcinado à 500 °C por 2h. A barra de escala é dada em micrômetros.

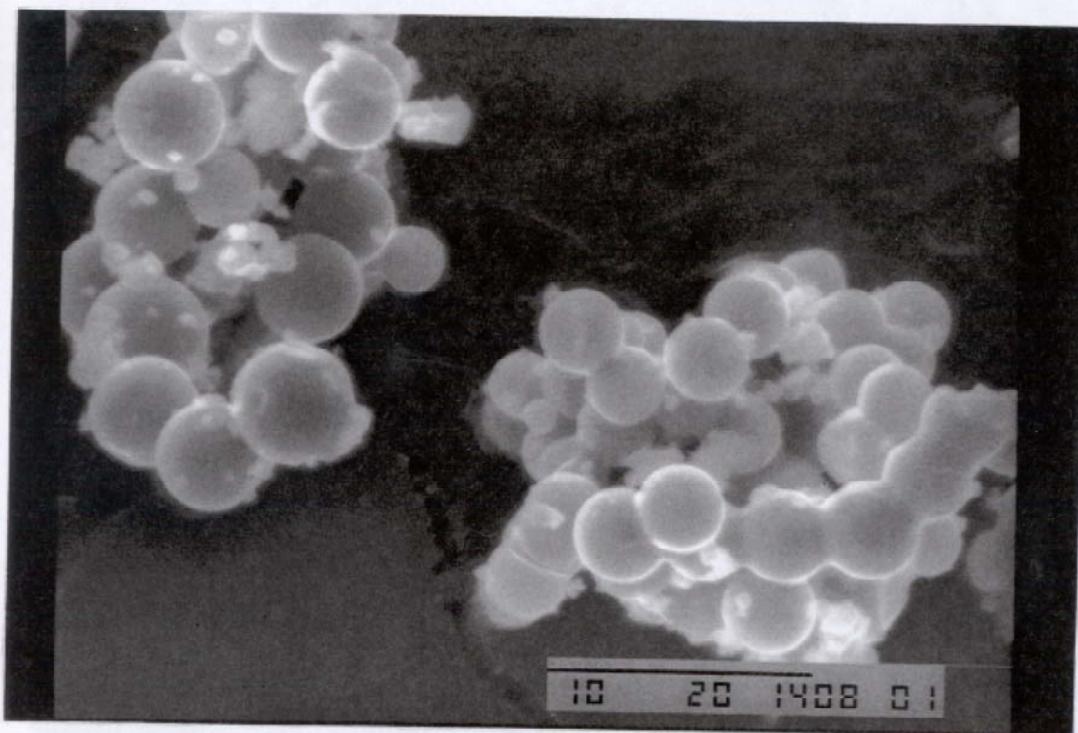


Figura 80. Micrografia eletrônica de varreura de TiZr calcinado à 200 °C por 2h. A barra de escala é dada em micrômetros.

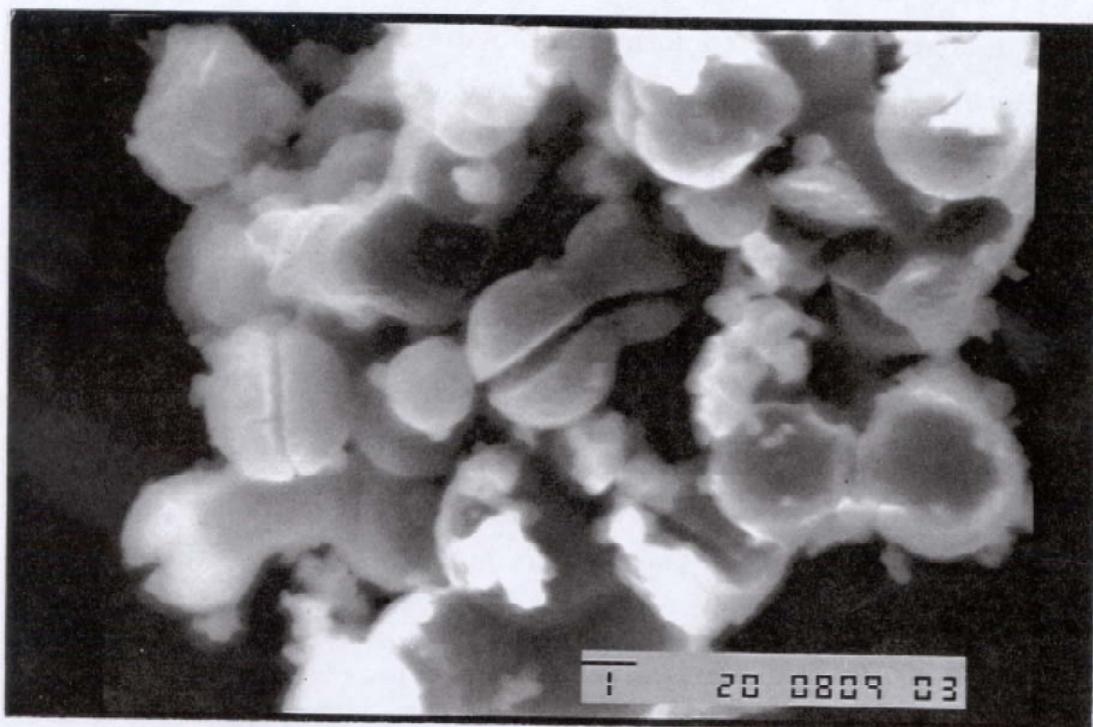


Figura 81. Micrografia eletrônica de varreura de TiZr calcinado à 1200 °C por 2h. A barra de escala é dada em micrômetros.

Na figura 78 apresenta-se uma micrografia eletrônica (SEM) do óxido tal como obtido. Nas figuras 79-81, apresentam-se micrografias eletrônicas de varredura do óxido misto calcinado à 500, 200 e 1200°C, respectivamente, considerando-se sempre 2 h como tempo de calcinação.

Uma tal conjunção de fatores, a saber, um óxido misto hexagonal, e com partículas esféricas, constitui-se em fato ainda inédito.

Tendo em vista o grande interesse existente na obtenção de titânia e derivados via processo sol-gel [291-302] entre estes o titanato de zircônio [303], por constituir-se num material cerâmico largamente utilizado em dispositivos elétricos e ópticos tais como capacitores, sensores piezoelétricos e motores ultrasônicos, além de constituir-se também num material refratário, pigmento e catalisador, torna-se realmente significativo o material obtido, em função de suas já mencionadas peculiaridades.

Levando-se em conta a composição mista do material obtido e tendo ainda em vista a possibilidade de, mediante reações subsequentes, agregar-se metais à matriz obtida, conforme demonstrado para o caso da sílica lamelar, torna-se evidente, a grande potencialidade de utilização dos materiais obtidos como suportes ou precursores de suporte para catalisadores. A natureza esférica das partículas obtidas, vem também contribuir para o aumento do potencial de uso do material sintetizado, tendo em vista a possibilidade de uma compactação mais regular das partículas, bem como a existência de uma grande área superficial, comparativamente a uma morfologia irregular para as partículas.

O material obtido, quando calcinado à 200, 500 ou 800 °C, durante 2 h, mantém a morfologia esférica inicial para suas partículas, conforme evidenciado nas micrografias eletrônicas de varredura. Apenas quando aquecido à 1200 °C durante 2 h, é que se verifica a destruição da morfologia inicial, com conseqüente ruptura das esferas.

Os difratogramas dos óxidos mistos SiAl, SiTi, SiZr, AlTi, AlZr e AlTiZr são mostrados nas figuras 82-87, respectivamente. Os principais picos

observados, os planos de difração, respectivas distâncias interplanares e estruturas das respectivas matrizes encontram-se sumarizados na tabela 9.

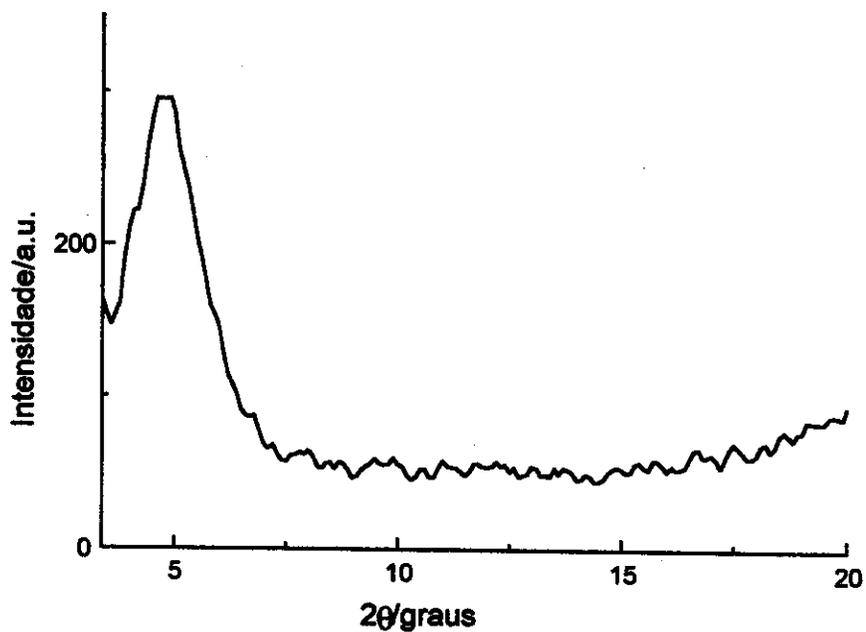


Figura 82. Difratoograma de raios-X de SiAl.

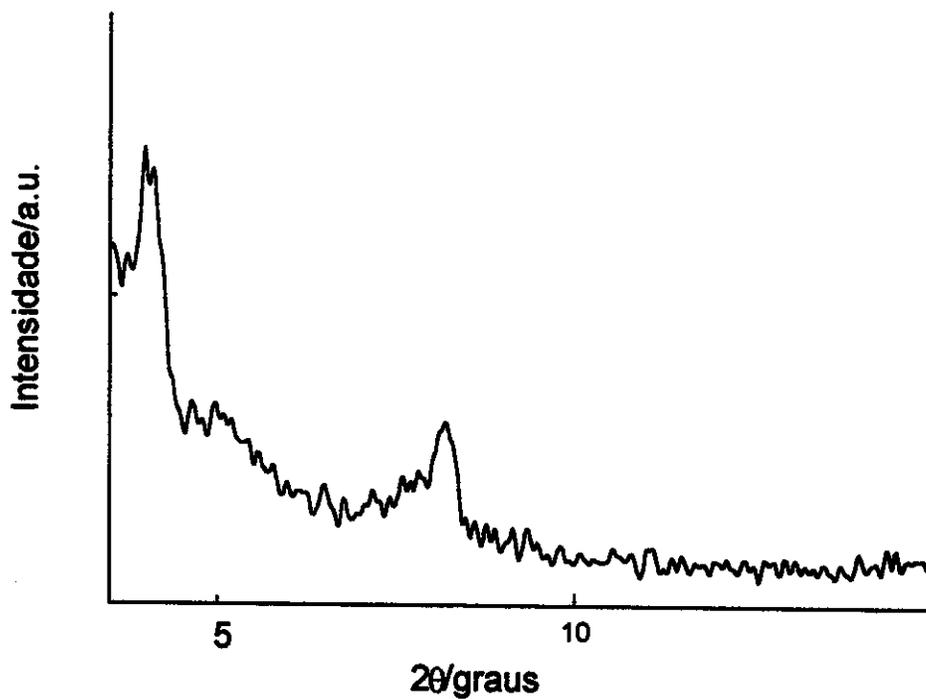


Figura 83. Difratoograma de raios-X de SiTi.

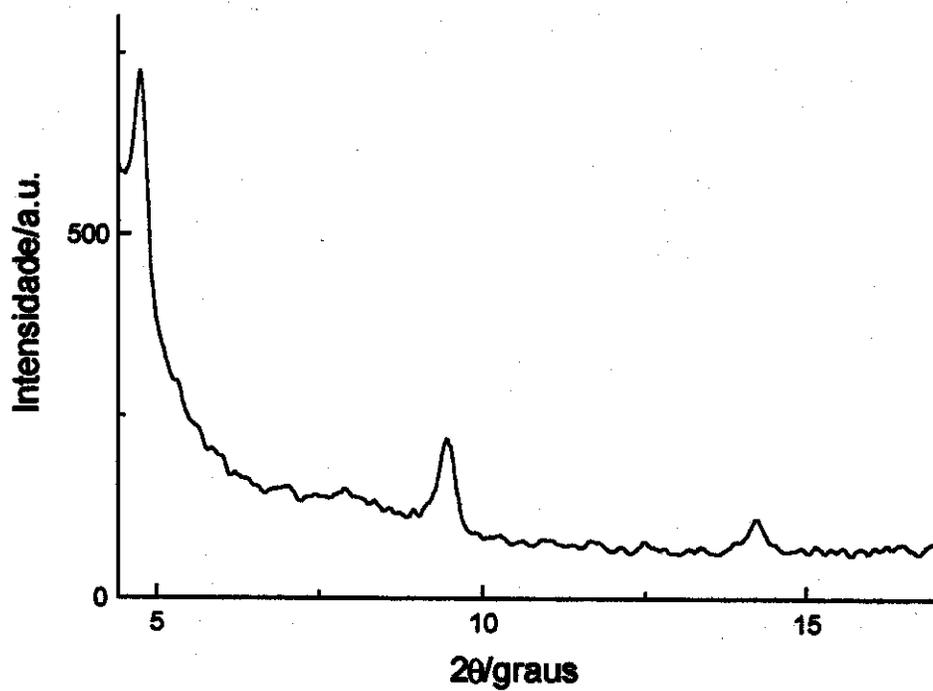


Figura 84. Difratoograma de raios-X de SiZr.

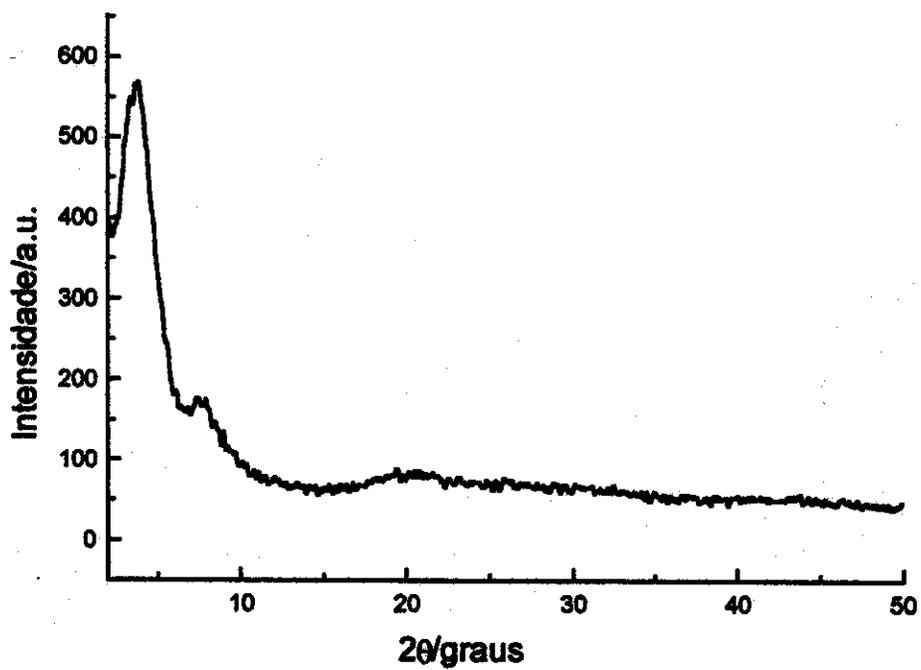


Figura 85. Difratoograma de raios-X de AlTi.

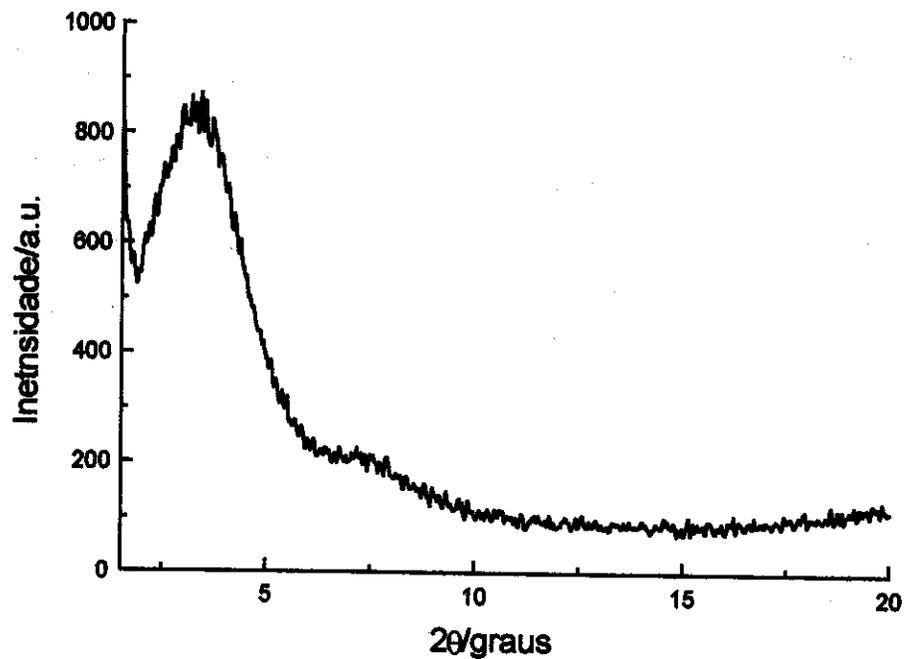


Figura 86. Difratoograma de raios-X de AlZr.

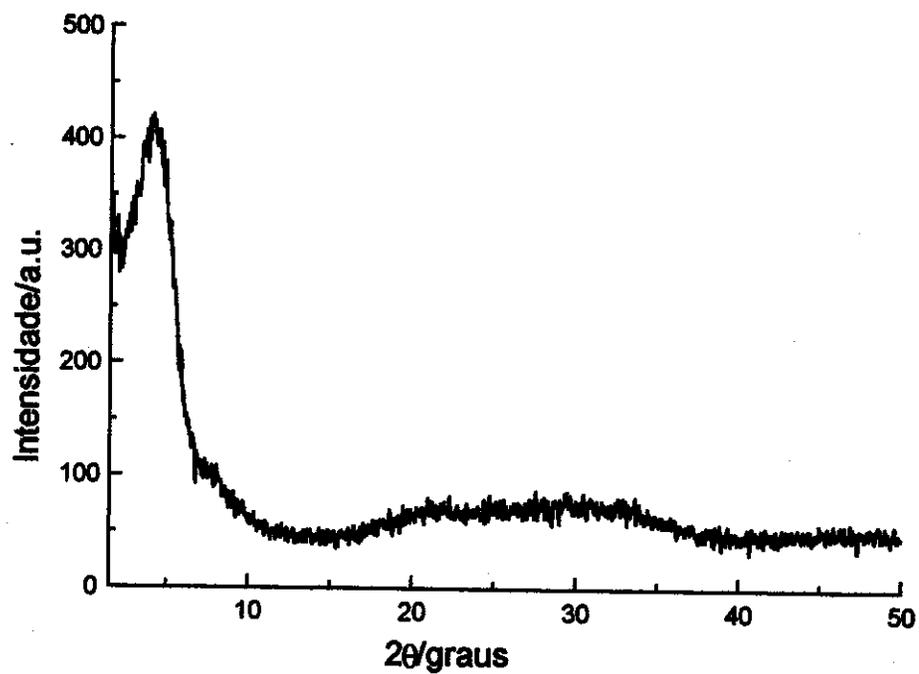


Figura 87. Difratoograma de raios-X de AlTiZr.

Tabela 9. Dados de difratometria de raios-X para matrizes lamelares ou hexagonais obtidas pelo processo sol-gel, envolvendo Si, Al, Zr e Ti.

| matriz   | 2 $\theta$ /graus | d/nm             | hkl           | estrutura |
|----------|-------------------|------------------|---------------|-----------|
| Si-Al    | 4,7               | 2,02             | 100           | hexagonal |
| Si-Ti    | 4,1; 8,2          | 2,32; 1,16       | 001; 002      | lamelar   |
| Si-Zr    | 4,7; 9,4; 14,1    | 2,02; 1,01; 0,67 | 001; 002; 003 | lamelar   |
| Ti-Zr    | 4,5               | 1,96             | 100           | hexagonal |
| Al-Ti    | 3,8; 7,6          | 2,50; 1,25       | 001; 002      | lamelar   |
| Al-Zr    | 3,3               | 2,88             | 100           | hexagonal |
| Al-Ti-Zr | 4,1               | 2,32             | 100           | hexagonal |

Além da matriz Ti-Zr, a única que exibe partículas com morfologia esférica é a Al-Ti, conforme pode ser constatado na micrografia eletrônica de varredura mostrada na figura 88. As demais matrizes exibem partículas com morfologia irregular.

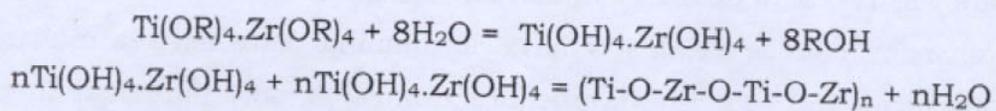
Levando-se em conta que a sílica apresenta, comparativamente à alumina, zircônia ou titânia, uma grande população de grupos silanóis, conferindo-lhe acidez de Brønsted, enquanto a alumina zircônia e titânia apresentam sítios ácidos de Lewis,+3 e +4, respectivamente, a obtenção de tais óxidos de composição mista, e não simplesmente uma mistura de dois ou mais óxidos, constitui-se em fato de grande importância, com os materiais obtidos apresentando grande potencialidade de utilização em catálise, por exemplo. Tal possibilidade é válida sobretudo para as matrizes calcinadas, que se constituem em sólidos porosos, geralmente com elevada área superficial.



Figura 88. Micrografia eletrônica de varredura de AlTi. A barra de escala é dada em micrômetros.

Testes preliminares para estudar-se a atividade catalítica das matrizes mistas calcinadas frente à reação de epoxidação do cicloteno [304], produziram resultados animadores, a despeito do fato de que as matrizes aqui obtidas, não foram preparadas com a finalidade precípua de utilização como catalisadores, não apresentando portanto composições e estruturas otimizadas, tendo em vista esta finalidade.

Para a formação da matriz Ti-Zr, a seguinte sequência de reações pode ser proposta, começando com a hidrólise dos dois alcóxidos, e terminado com a etapa de policondensação, formando uma estrutura tridimensional composta por ambos os óxidos:



A despeito do fato de não se ter efetuado um estudo mecanístico, o presente sistema assemelha-se ao observado na formação de óxido de nióbio hexagonal [305], seguindo possivelmente um mecanismo idêntico na formação da matriz.

#### 4.3.2. Espectroscopia na região do Infravermelho

Todas as matrizes obtidas exibem espectros na região do infravermelho bastante similares. A título de ilustração, os espectros na região do infravermelho de AlZr, AlTi e AlTi Zr são mostrados nas figuras 89-91, respectivamente.

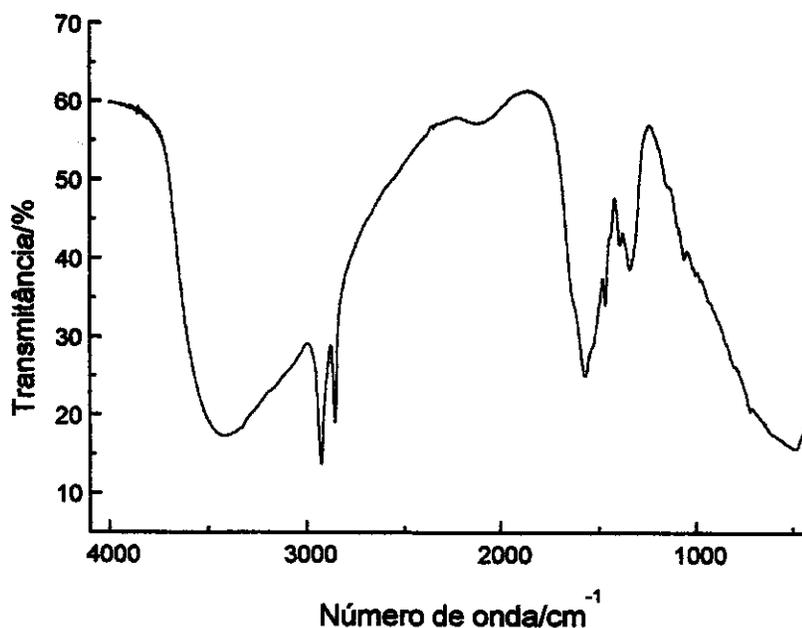


Figura 89. Espectros na região do infravermelho de AlZr.

Para as três matrizes, as bandas em aproximadamente 2920 e 2850 cm<sup>-1</sup> confirmam a presença das cadeias de diamina. Para as três matrizes, bandas em torno de 1465 cm<sup>-1</sup>, também referentes às moléculas de diamina, são observadas. Assim, verifica-se que o processo de intercalação das moléculas de diamina no interior do substrato inorgânico, em pouco afeta as

suas bandas características. Bandas largas podem também ser observadas entre 1500-1600  $\text{cm}^{-1}$ , devidas às vibrações dos esqueletos inorgânicos,

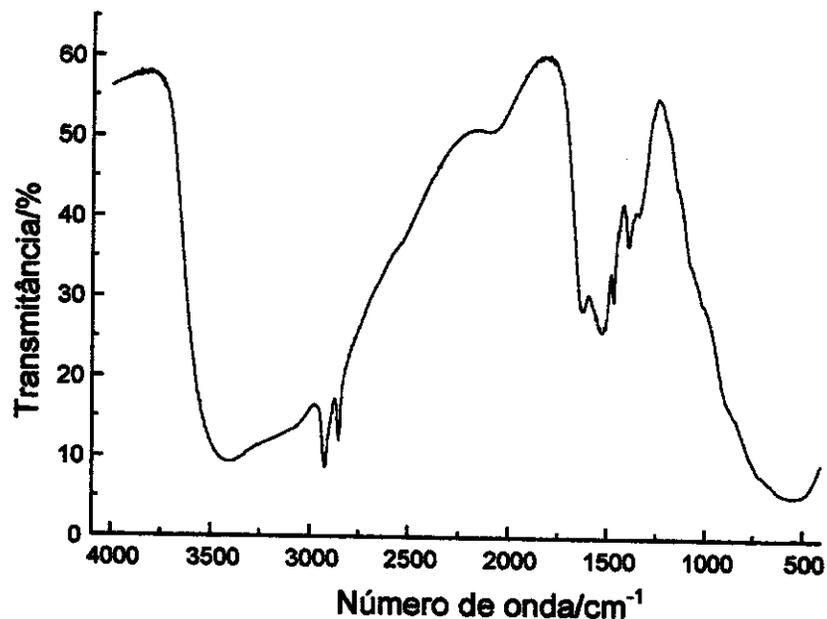


Figura 90. Espectro na região do infravermelho de AlTi.

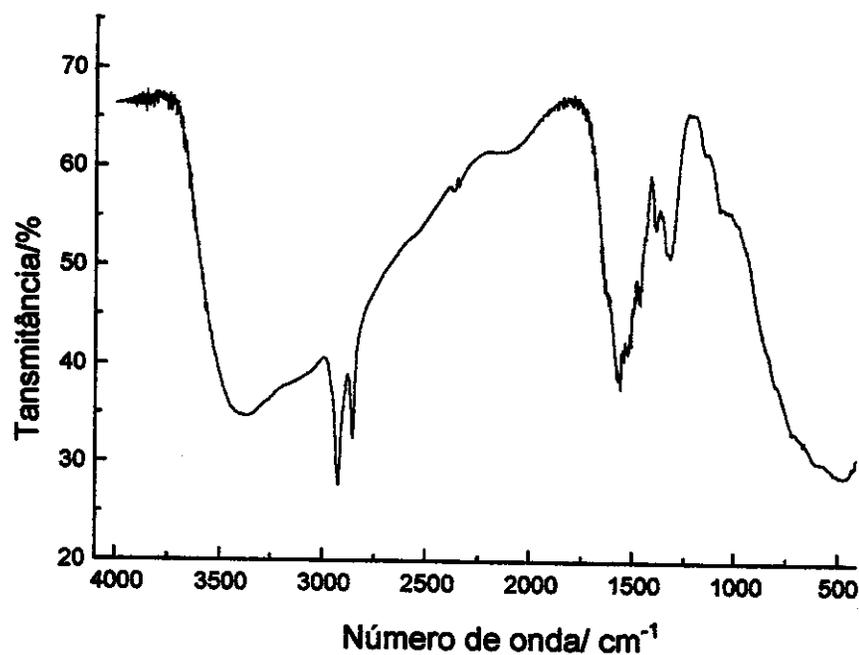


Figura 91. Espectro na região do infravermelho de AlTiZr

### 4.3.3. Termogravimetria

As curvas TG e DTG das sete matrizes híbridas são mostradas nas figuras 92-98.

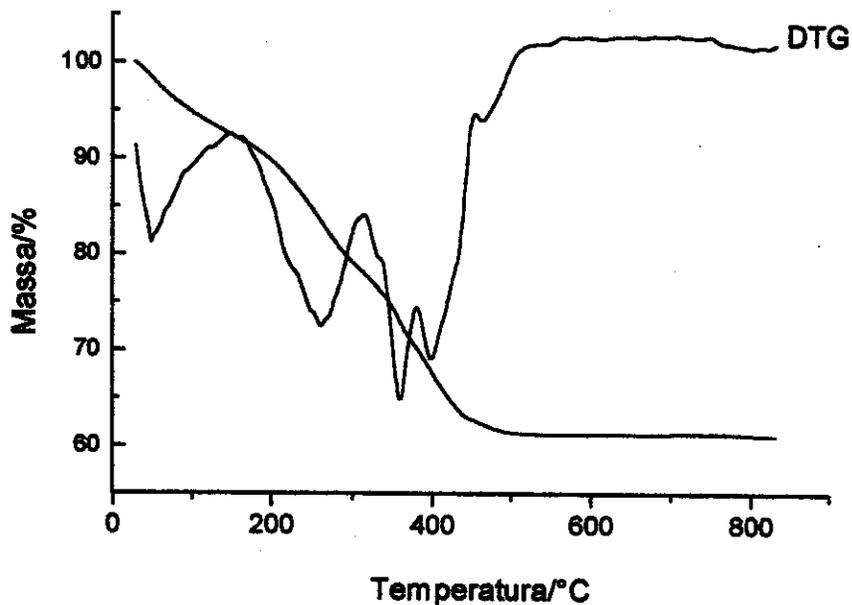


Figura 92. Curvas TG e DTG de TiZr.

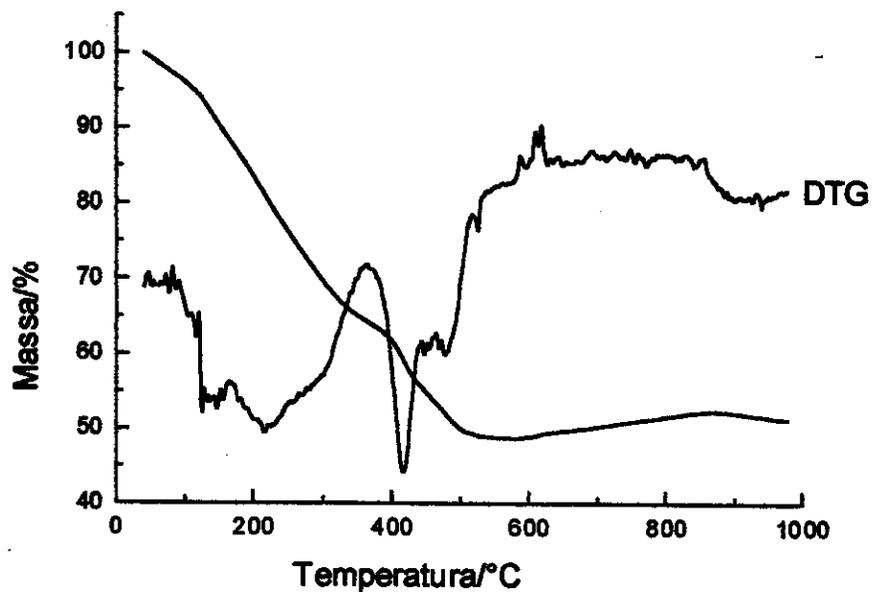


Figura 93. Curvas TG e DTG de AlZr.

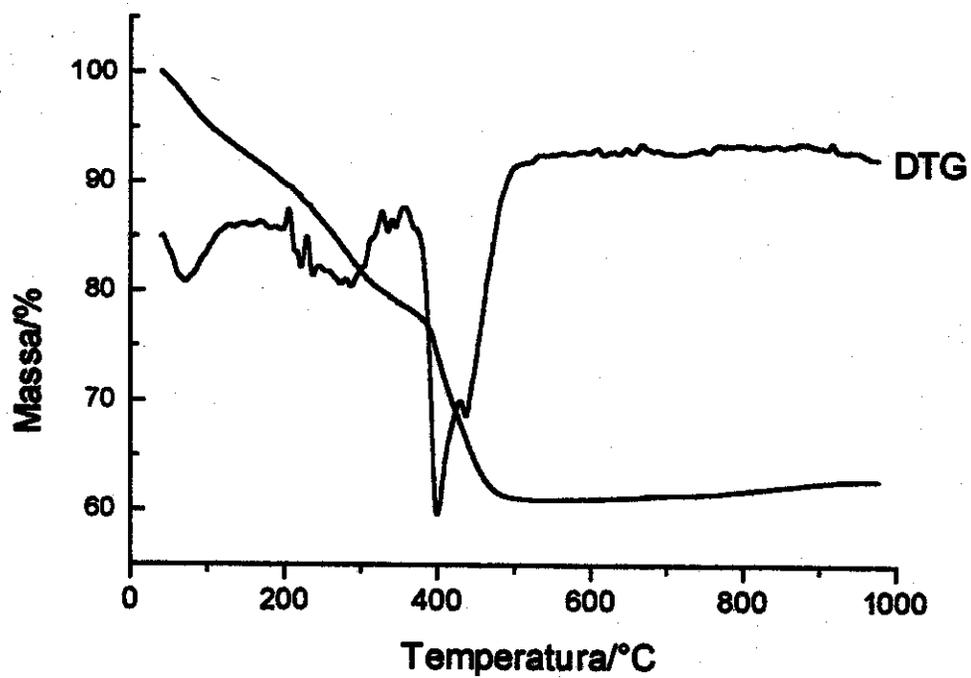


Figura 94. Curvas TG e DTG de AlTi.

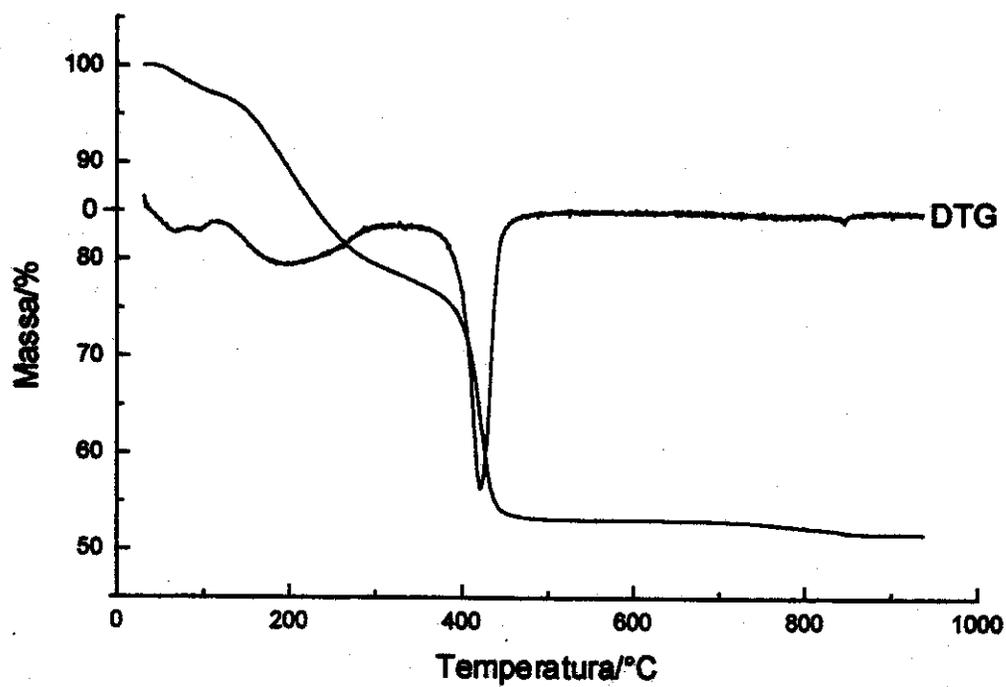


Figura 95. Curvas TG e DTG de SiAl.

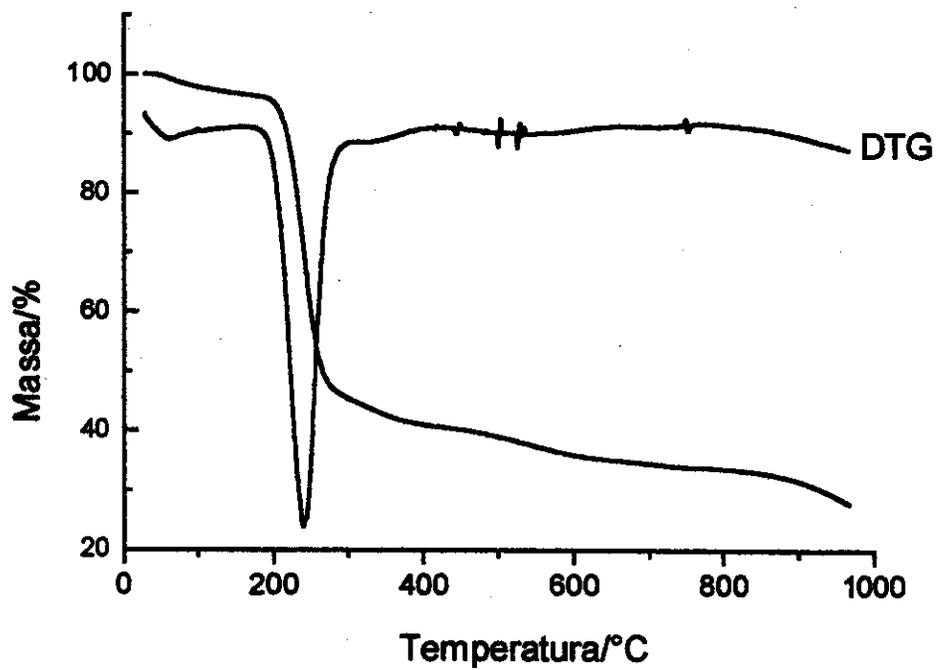


Figura 96. Curvas TG e DTG de SiTi.

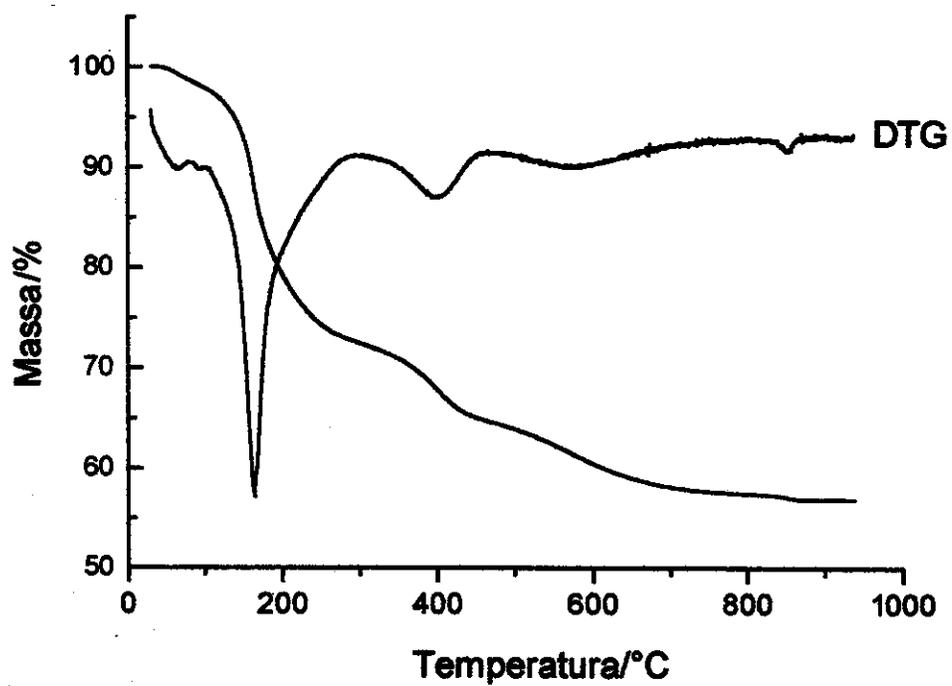


Figura 97. Curvas TG e DTG de SiZr.

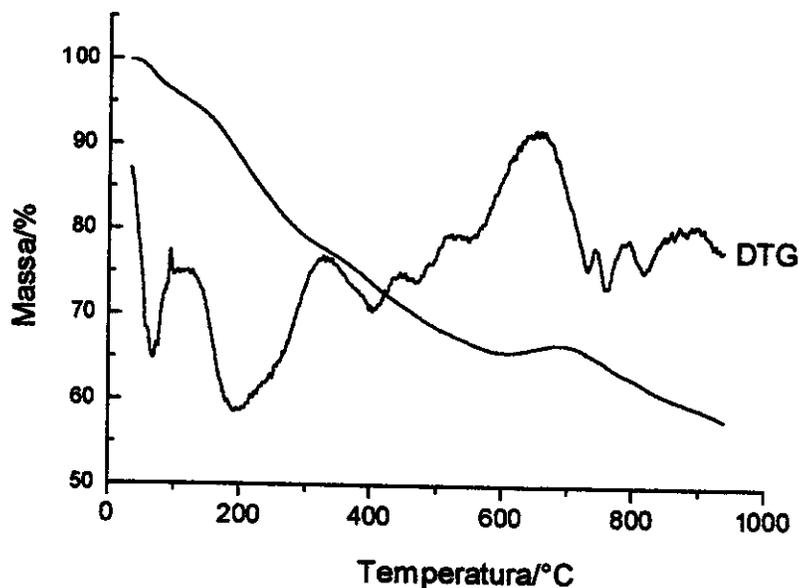


Figura 98. Curvas TG e DTG de AlTiZr.

Para todas as matrizes mistas, as perdas de massa observadas na faixa de 25 a 100 °C, podem ser atribuídas à saída de moléculas e água e/ou álcool adsorvidas, além de moléculas de alcóxido não hidrolisadas. Para efeito de considerações sobre a estabilidade térmica das respectivas matrizes, estas etapas devem ser desprezadas.

Comparando-se as curvas de TiZr, AlZr e AlTi com a curva TG da sílica lamelar na figura 42, fica evidente a maior estabilidade térmica desta última. Além disso, os perfis das curvas DTG deixam bastante claras as diferenças existentes na cinética de perda das cadeias de diamina. Ambos os fenômenos podem ser considerados como consequência da ausência dos grupos silanóis, com os quais as moléculas de diamina interagem, possivelmente por ligações de hidrogênio.

Os difratogramas da matriz TiZr calcinada à 200 e 500 °C são mostrados na figura 99. Conforme pode ser constatado, quando calcinada à 200 °C, a matriz conserva sua estrutura hexagonal. A calcinação à 500 °C, determina, por sua vez, a saída de cadeias de diamina em quantidade

suficiente para promover-se o colapso da estrutura hexagonal, tornando a matriz completamente amorfa.

Analisando-se a curva TG da referida matriz (Fig. 91), pode-se observar que, à 200 °C, apenas 10 % da massa inicial foi perdida, enquanto que à 500 °C, a remoção de cadeias de diamina já se completou, restando apenas o substrato inorgânico. A perda de massa crítica, que determina a conversão da matriz de hexagonal em amorfa, ocorre entre 300 e 400 °C.

Para os demais óxidos mistos obtidos, considerações similares podem ser feitas.

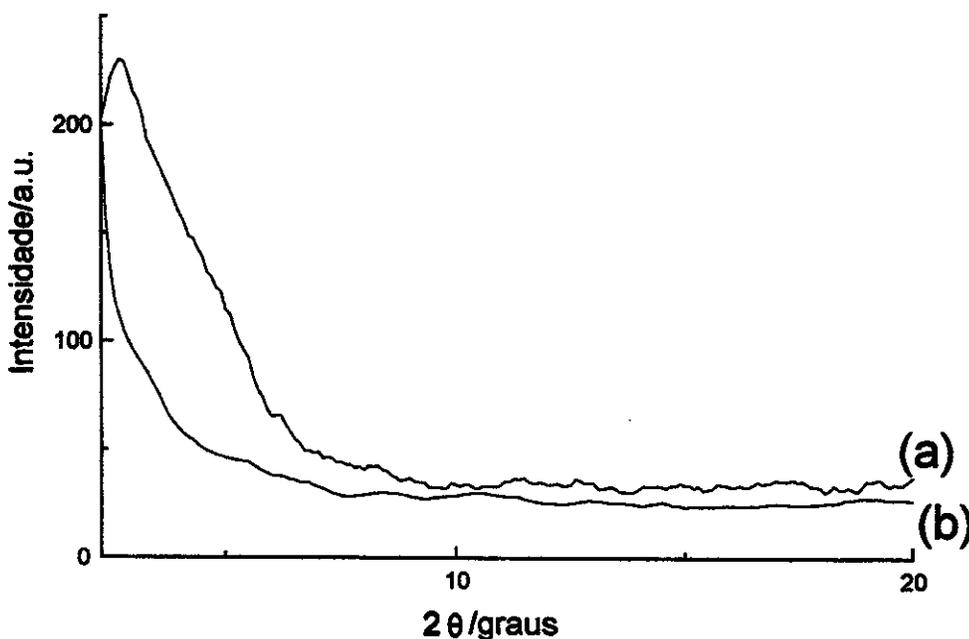


Figura 99. Difratomogramas de raios-X da matriz TiZr calcinada à 200 (a) e 500 °C (b).

Por sua vez, a matriz SiTi apresenta uma estabilidade térmica maior do que a da própria sílica lamelar, iniciando sua tremodegradação em 200 °C, sendo também de estrutura lamelar. A incorporação de alumínio à matriz do óxido parece aumentar a estabilidade térmica da fase lamelar. Pelo perfil da curva TG, infere-se ainda que a transição estrutural lamelar → hexagonal

ocorra dentro da faixa entre 200 °C e 240 °C, levando portanto cerca de 4 minutos para se completar.

Tendo em vista que as três matrizes mistas sintetizadas possuem diaminas em sua composição, infere-se que todas sejam capazes de atuar como agentes sequestrantes, tal como verificado para a sílica lamelar. Testes qualitativos que foram efetuados confirmam esta hipótese.

#### **4.4. Reatividade mecanicamente induzida e modificações estruturais da sílica lamelar dopada e não dopada**

A fim de melhor estudar-se as transformações estruturais possíveis de serem promovidas na sílica lamelar dopada e não dopada, duas abordagens experimentais foram utilizadas: reação no estado sólido com KBr e aumento da pressão externa.

Promoveu-se a reação no estado sólido das matrizes SL10CuN e SLCuS triturando-se 1,0 g das mesmas com 0,5 g de brometo de potássio, em almofariz durante 40 minutos. A matriz SLCuS, inicialmente azul claro, tornou-se verde claro ao final, enquanto a matriz SL10CuN, que apresentava antes da reação também uma coloração azul clara, tornou-se violeta escuro ao final da reação.

Os difratogramas de raios X das matrizes antes e após reação com KBr são mostrados sobrepostos nas figuras 100 e 101, respectivamente.

Conforme pode ser constatado analisando-se os dois difratogramas, principalmente para a matriz dopada com nitrato de cobre, alterações significativas podem ser observadas na estrutura.

A matriz SLCuNKBr, apresenta, em relação à SLCuN, novos picos de difração em 5,3, 6,8 e 10,6°. O primeiro e terceiro picos, podem ser atribuídos às difrações dos planos 001 e 002, confirmando tratar-se de uma matriz lamelar. Para a matriz SLCuSKBr, um pico em 8,0°, não presente em SLCuS, pode ser observado.

Para ambas as matrizes portanto, a reação com KBr, que se constitui, em princípio, apenas numa troca iônica no estado sólido entre nitrato e brometo, altera de forma significativa a estrutura das matrizes dopadas, conforme evidenciado pelos difratogramas obtidos.

Este fenômeno vem ao encontro das constatações efetuadas quando da dopagem da sílica lamelar com cloreto, nitrato e sulfato de cobre, quando

ficou demonstrado que não apenas o metal, mas também o contra-íon utilizado exerce notável influência sobre a estrutura da matriz de sílica.

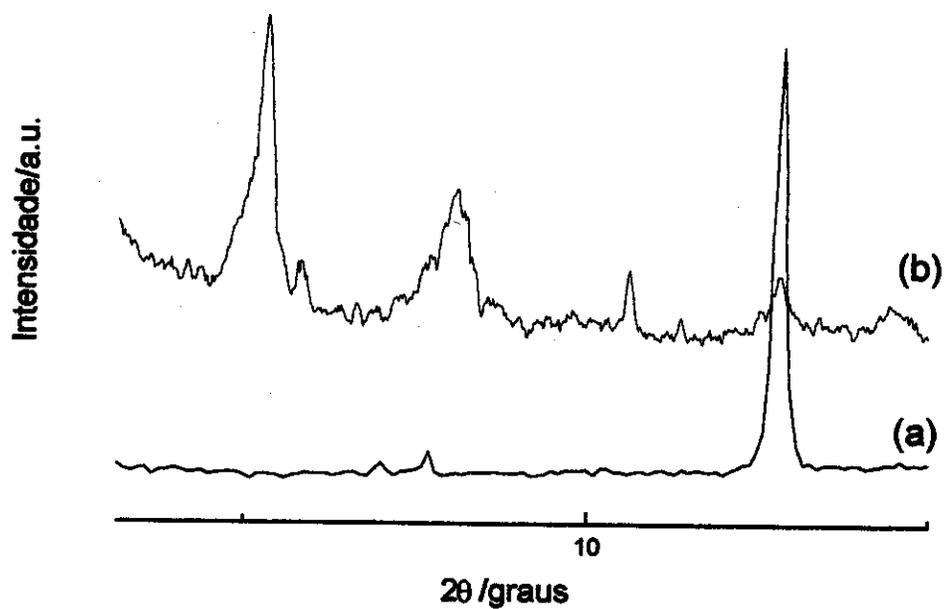


Figura 100. Difrátogramas de raios-X de SLCuN (a) e SLCuNKBr (b)

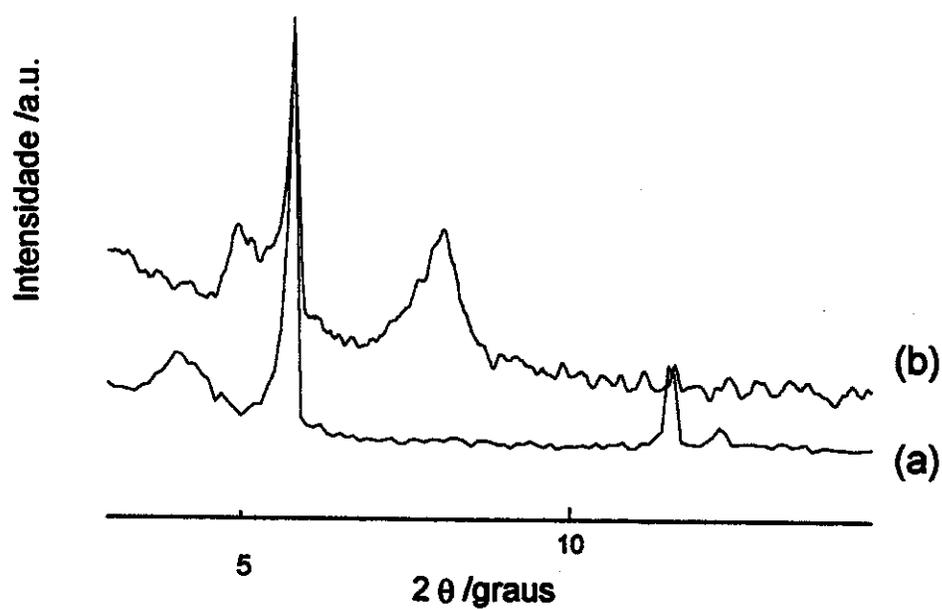


Figura 101. Difrátogramas de raios-X de SLCuS (a) e SLCuSKBr (b).

Ainda estudando-se as possíveis transformações estruturais que possam ser sofridas pelas amostras puras ou dopadas de sílica lamelar, estudou-se o efeito do aumento da pressão externa sobre a estrutura destas amostras. Para tal 0,2 g da sílica lamelar pura ou dopada com cloretos de cobre, cádmio ou mercúrio, foram prensadas, uniaxialmente, sob 10 toneladas, por tempos variando de 5 a 45 minutos. Foram produzidas pastilhas com 1,3 cm<sup>2</sup>, correspondendo então a pressão aplicada a  $760 \pm 38$  mPa. Na figura 102, apresentam-se, sobrepostos, os difratogramas da sílica lamelar pura, tal qual obtida, e após prensagem sob 10 toneladas por 15 minutos.

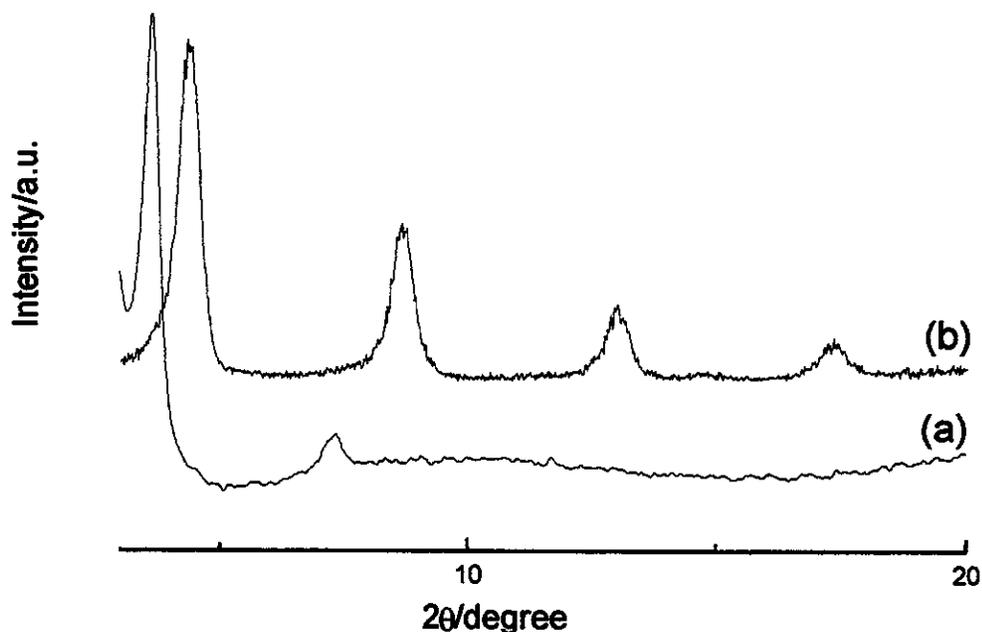


Figura 102. Difrátogramas de raios-X da sílica lamelar pura tal como obtida (a) e após prensagem, durante 15 minutos sob 10 toneladas (b).

Conforme pode ser constatado analisando-se os dois difratogramas, a distância interplanar é diminuída de 2,3 para 2,0 nm. Além disso, o difratograma da sílica prensada apresenta-se melhor definido, com os picos referentes aos planos 002 e 003 exibindo uma maior intensidade, podendo-

se ainda visualizar o pico referente ao plano 004, o que não é possível na matriz não prensada.

Na figura 103 apresenta-se, para a sílica lamelar pura, prensada sob 10 toneladas, um gráfico da distância interlamelar em função do tempo.

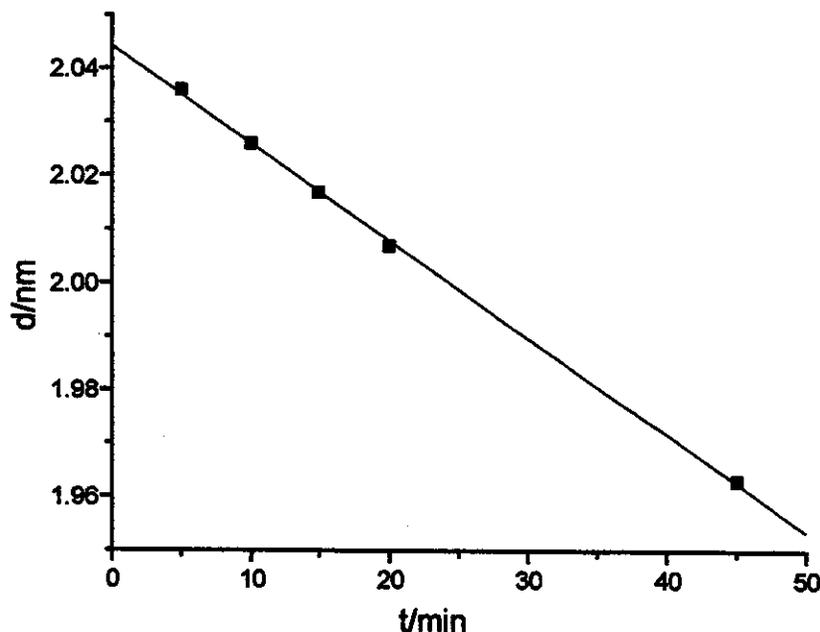


Figura 103. Distância interplanar em função do tempo para a sílica lamelar prensada sob 10 toneladas.

A reta obtida, com coeficiente de correlação igual a 0,9999, fornece a equação:

$$d = -0,002t + 2,0443 \quad (1)$$

Para as matrizes dopadas com cloretos de cádmio e mercúrio, a distância interplanar também se mostra uma função linear do tempo, com as curvas obtidas apresentando coeficientes de correlação iguais a 0,999 e 1,000, respectivamente, fornecendo as equações (2) e (3):

$$d = -0,007t + 1,917 \quad (2)$$

$$d = -0,001t + 1,822 \quad (3)$$

Constata-se que, para sílicas lamelares dopadas ou não dopadas, submetidas à pressão constante,  $d = f(t)$ . Para as amostras aqui consideradas, pode-se deduzir que um estado de equilíbrio ainda não foi atingido, uma vez que, no equilíbrio,  $d = f(t) = \text{cte}$ .

Comparando-se as equações (2) e (3), pode-se constatar que a matriz dopada com cloreto de cádmio é bastante mais sensível, aproximadamente sete vezes mais, às variações da pressão externa do que a matriz dopada com cloreto de mercúrio.

Tendo em vista que, antes de aumentar-se a pressão externa, ambos os dopantes exercem idêntico efeito sobre a sílica lamelar, conforme pode ser constatado comparando-se os difratogramas de SLCd e SLHg, pode-se inferir que, sob a pressão de 10 toneladas, o cádmio altera sua estereoquímica de coordenação, a fim de formar, com as diaminas, o composto estruturalmente mais estável sob estas condições. Uma vez que, em função de sua posição intermediária dentro do grupo o cádmio pode comportar-se similarmente ao zinco ou ao mercúrio, esta hipótese parece bastante plausível.

Resultados similares aos obtidos para a sílica lamelar pura e dopada com cloretos de cádmio e mercúrio, foram obtidos para as matrizes dopadas com cloreto de cobre, observando-se o deslocamento de todos os picos para maiores valores de  $2\theta$ , ao aumentar-se a pressão externa, sendo o deslocamento diretamente proporcional à pressão aplicada. Presume-se que efeitos idênticos devam ser observados para as demais matrizes dopadas.

#### 4.5. Sílica lamelar como precursor para pós cerâmicos

Tendo em vista a elevada homogeneidade dos óxidos mistos obtidos pelo processo sol-gel, e levando-se em conta ainda a possibilidade de se incorporar metais às matrizes obtidas pela rota da diamina neutra, conforme demonstrado para a sílica lamelar, torna-se realmente promissora a síntese de pós cerâmicos utilizando-se sílica ou outros óxidos, lamelares ou hexagonais como precursores. A título de exemplo, será considerada a matriz lamelar de sílica dopada com cloreto de cromo, SLCr.

Conforme constatado na figura 25, o difratograma de raios-X da matriz dopada com  $\text{CrCl}_3$  exibe picos de difração em  $4,7^\circ$  e  $5,8^\circ$ , correspondendo à distâncias interplanares de 1,9 e 1,5 nm, respectivamente. O primeiro pico pode ser atribuído ao plano 001, uma vez que uma tal diminuição da distância interplanar costuma ocorrer, como consequência da reorientação sofrida pelas cadeias de diamina, a fim de propiciarem a coordenação dos cátions disponíveis em solução. Para o segundo pico, uma atribuição inequívoca não pôde ser encontrada.

A sílica dopada com cloreto de cromo foi calcinada à  $600^\circ\text{C}$ , obtendo-se ao final um pó verde-claro, de aspecto uniforme. O pó obtido foi analisado ao microscópio eletrônico de varredura e a análise por espectroscopia de dispersão de energia (EDS) mostrou que não há presença de cloro, indicando que, a calcinação em atmosfera oxidante, termina por determinar a conversão do cloreto à óxi-cloreto e, finalmente, óxido.

Na termodegradação da matriz dopada, ocorre, simultaneamente, a saída de cadeias de diamina, bem como de moléculas de água resultantes da condensação dos grupos silanóis do substrato de sílica [5], torna-se difícil conceber os mecanismos envolvidos na formação dos produtos.

Conforme pode ser constatado analisando-se a curva TG de SLCr, mostrada na figura 57, na temperatura empregada para o processo de calcinação, toda a diamina já foi removida do interior do substrato.

Através da análise de EDS, chega-se a uma razão cromo/silício igual a 1,4. O mapeamento dos átomos de cromo na superfície dos grãos formados mostra que este elemento encontra-se homogêneamente distribuído. Assim, o produto final constitui-se unicamente de um óxido misto de silício e cromo, com área superficial (BET) de  $332,63 \pm 2,99 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .

O fato de que, após calcinação, obtém-se um pó cerâmico de elevada homogeneidade, foi ainda constatado para as matrizes dopadas com cloretos de zinco, cobalto e manganês.

Uma vez que não apenas a sílica lamelar, mais também qualquer outro óxido, puro ou misto, lamelar ou hexagonal, obtido pela rota da diamina neutra, possui a capacidade de adsorver metais, torna-se evidente a grande potencialidade da rota de síntese aqui apresentada como via experimental eficiente para a obtenção de pós cerâmicos de elevada homogeneidade.

Os resultados obtidos mostram que utilizando-se sílica lamelar obtida pela rota da diamina neutra e cloreto de cromo como precursores, um óxido misto e homogêneo de silício e cromo pode ser sintetizado. Evidentemente, pode-se controlar a relação cromo/silício de forma bastante simples, apenas aumentando ou diminuindo a quantidade do cloreto acrescentado ao gel de sílica.

Caso deseje-se, ao invés de se acrescentar o metal ainda na fase de gel, pode-se, alternativamente, sintetizar e secar grande quantidade da sílica lamelar, utilizando-a gradativamente, à medida que se fizer necessário, para incorporar os mais variados metais à sua matriz, simplesmente mediante dispersão do pó de sílica lamelar em uma solução de cloreto ou outro sal do metal desejado.

Procedimento experimental idêntico foi utilizado, calcinando-se as matrizes SLNi, SLCo, SLMne SLZn, obtendo-se, ao final uma mistura de óxidos  $\text{SiO}_2.\text{MO}$ , com  $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$  e  $\text{Zn}$ , com áreas superficiais de  $20,39 \pm 0,16$ ;  $42,74 \pm 0,17$ ;  $25,93 \pm 1,42$  e  $33,36 \pm 2,88 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , respectivamente.

## 5. Conclusão

Com base nos resultados experimentais obtidos, as seguintes conclusões podem ser relacionadas:

a) Através da utilização de sais de metais de transição podem ser controladas a estrutura e a estabilidade térmica da sílica lamelar obtida pela rota da diamina neutra. Não apenas a quantidade, mas também a natureza do metal e do contra-íon empregados devem ser considerados.

b) A sílica lamelar obtida pela rota da diamina neutra, e por extensão todos os demais óxidos puros ou mistos obtidos por esta via, apresenta significativa capacidade de adsorção frente a metais de transição. Este fato foi comprovado para Ni, Cu e Co(II), o que possibilita sua utilização como agente sequestrante, em alguns casos, com apreciável seletividade.

c) A capacidade de adsorção e seletividade da sílica lamelar, encontram-se diretamente relacionadas ao grau de desordem estrutural que o metal adsorvido provocará na matriz, que por sua vez pode ser monitorado por difratometria de raios-X e calorimetria de solução.

d) Utilizando-se diaminas neutra, sem contudo recorrer-se ao processo sol-gel, materiais lamelares de altíssimas cristalinidade podem ser obtidos, conforme ilustrado pelos fluoretos de silício sintetizados.

e) A termogravimetria constitui-se em ferramenta analítica confiável para a determinação da composição superficial de óxidos, apresentando, com relação à sílica-gel amorfa, resultados comparáveis aos obtidos por métodos clássicos ou espectroscópicos.

f) Mediante reações no estado sólido com KBr ou mediante aumento da pressão externa, a estrutura da sílica lamelar pode ser significativamente alterada, conseguindo-se inclusive reduzir a distância interlamelar somente mediante aumento da pressão.

g) Óxidos mistos envolvendo os elementos silício, alumínio, zircônio e titânio, apresentando estrutura hexagonal ou lamelar podem ser obtidos pela rota da diamina neutra. Estas matrizes aliam as características estruturais com a de superfícies que exibam, simultaneamente, grande quantidade de sítios de Brønsted e de Lewis. Conforme demonstrado para os óxidos mistos TiZr e AlTi, controlando-se as condições experimentais, partículas esféricas podem ser obtidas.

h) Mediante a adsorção de metais de transição, seguida de calcinação, a sílica lamelar, e por extensão todos os óxidos puros ou mistos obtidos pela rota da diamina neutra, podem ser utilizados como precursores para a obtenção de pós cerâmicos com elevada homogeneidade, conforme demonstrado para os sistemas  $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2\text{-MO}$ , sendo  $M = \text{Ni, Co, Mn, Zn}$ .

## 6. Referências

1. E.D. Degens, in Topics in Current Chemistry vol. 64, Inorganic Biochemistry, Springer-Verlag, New York, 1976.
2. R.K. Iler, The Chemistry of Silica, John Wiley & Sons, New York, 1979.
3. G. Cerrato, B. Fubini, M. Baricco, C. Morterra, J. Mater. Chem., 5 (1995) 1935.
4. J.H. Wiessner, N.S. Mandel, P.G. Sohnle, A. Hasegawa, G.S. Mandel, Am. Rev. Resp. Dis. 141 (1990) 111.
5. J.H. Wiessner, J.D. Henderson Jr., P.G. Sohnle, N.S. Mandel, G.S. Mandel, Am. Rev. Resp. Dis., 138 (1988) 445.
6. A.V. Kiselev, Kolloidn. Zh., 2 (1936) 17.
7. L.T. Zhuravlev, Langmuir, 3 (1987) 316.
8. B.C. Gates, Catalytic Chemistry, John Wiley & Sons, New York, 1992.
9. P. Van Der Voort, I. Gillis-D'Hamers, E.F. Vansant, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 86 (1990) 3751.
10. C.H. Lochmuller, M.T. Kersey, Langmuir, 4 (1988) 572.
11. M.L. Hair, in Silanes, Surfaces and Interfaces, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1986.
12. J.B. Peri, A.L. Hensley Jr., J. Phys. Chem., 70 (1966) 3941.
13. P.C. Carman, Trans. Faraday Soc., 36 (1940) 964.
14. P. Van Der Voort, I. Gillis-D'Hamers, K.C. Vrancken, E.F. Vansant, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 87 (1991) 3899.
15. M.L. Hair, W. Hertl, J. Phys. Chem., 73 (1969) 4269.
16. I. Gillis-D'Hamers, J. Philippaerts, P. Van Der Voort, E. Vansant, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 86 (1990) 3747.
17. H. Izutsu, F. Mizukami, P.K. Nair, Y. Kiyozumi, K. Maeda, J. Mater. Chem., 7 (1997) 767.

18. D.C.M. Dutoit, M. Schneider, P. Fabrizioli, A. Baiker, *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 271.
19. A.R. Cestari, C. Airoidi, *Langmuir*, 13 (1997) 2681.
20. Z. Ahmad, M.I. Sarwar, J.E. Mark, *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 259.
21. G. Zehl, S. Bischoff, F. Mizukami, H. Isutzu, M. Bartoszek, H. Jancke, B. Lucke, K. Maeda, *J. Mater. Chem.*, 5 (1995) 1893.
22. A. C. Makrides, M. Turner, J. Slaughter, *J. Colloid Interf. Sci.*, 73 (1980) 345.
23. W.K. Lowen, E.C. Broge, *J. Phys. Chem.*, 65 (1961) 16.
24. J.P. Collman, J.A. Belmont, J.I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 7288.
25. P. Van der Voort, K. Possemiers, E.F. Vansant, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92 (1996) 843.
26. J.E. Evans, in *Silanes, Surfaces and Interfaces*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1986.
27. M. Bjorklund, M.T.W. Hearn, *J. Chromatogr. A*, 278 (1996) 149.
28. C-E. Lin, F-K. Li, C-H. Lin, *J. Chromatogr. A*, 722 (1996) 211.
29. K.D. Lork, K.K. Unger, J.N. Kinkel, *J. Chromatogr.*, 352 (1986) 199.
30. B.L. Karger, E. Sibley, *Anal. Chem.*, 45 (1973) 740.
31. E. Grushka, E.J. Kikta Jr., *Anal. Chem.*, 46 (1974) 1370.
32. H. Minakuchi, N. Nakanishi, N. Soga, N. Ishizuka, N. Tanaka, *J. Chromatogr. A*, 762 (1997) 135.
33. M. Bjorklund, M.T.W. Hearn, *J. Chromatogr. A*, 762 (1997) 113.
34. R.J.M. Vervoort, M.W.J. Derksen, A.J.J. Debets, *J. Chromatogr. A*, 765 (1997) 157.
35. R.K. Gilpin, M.F. Burke, *Anal. Chem.*, 45 (1973) 1383.
36. C. Airoidi, A.S. Gonçalves, *Colloids Surf.*, 28 (1987) 199.
37. T.P. Lishko, L.V. Glushchenko, Yu. V. Kholin, Z.N. Zaitsev, A.A. Bugaevskii, N.D. Donskaya, T.G. Shevchenko, *Russ. J. Phys. Chem.*, 65 (1991) 1584.

38. J.G.P. Espínola, J.M.P. de Freitas, S.F. de Oliveira, C. Airoidi, *Colloids Surf.*, 87 (1994) 33.
39. E.F.C. Alcântara, C. Airoidi, O. Nakamura, H. Vargas, F. Paixão, *Polyhedron*, 11 (1992) 1701.
40. A.R. Cestari, C. Airoidi, *J. Braz. Chem. Soc.*, 6 (1995) 291.
41. J.G.P. Espínola, J.M.P. de Freitas, S.F. de Oliveira, C. Airoidi, *Colloids Surf.*, 68 (1992) 261.
42. C. Airoidi, E.F.C. Alcântara, *Thermochim. Acta*, 259 (1995) 95.
43. C. Airoidi, E.F.C. Alcântara, *J. Chem. Thermodynamics.*, 27 (1995) 623.
44. C.M.M. Costa, C. Pesco, *Quím. Nova*, 16 (1993) 18.
45. I. Taylor, A.G. Howard, *Anal. Chim. Acta*, 271 (1993) 77.
46. W.C. White, R.L. Gettings, in *Silanes, Surfaces and Interfaces*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1986.
47. V. Chvalovský, in *Carbon -Functional Organosilicon Compounds*, Plenum Press, New York, 1984.
48. B. Arkles, D. Lydzinski, W. Brinigar, T. Chao, in *Silanes, Surfaces and Interfaces*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1986.
49. C.H. Lochmuller, A.S. Colborn, M.L. Hunnicutt, *Anal. Chem.*, 55 (1983) 1344.
50. C.H. Lochmuller, A.S. Colborn, M.L. Hunnicutt, J.M. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 4077.
51. E.P. Plueddemann, in *Silanes, Surfaces and Interfaces*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1986, p.1.
52. R. Tacke, U. Wannagat, in *Topics in Current Chemistry*, vol. 84 *Bioactive Organo-silicon Compounds*, Springer-Verlag, New York, 1979.
53. P.R. Moses, L.M. Wier, J.C. Lennox, H.O. Finklea, J.R. Lenhard, R.W. Murray, *Anal. Chem.*, 50 (1978) 576.
54. T. Seckin, A. Gultek, Y. Onal, E. Yakinci, I. Aksoy, *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 265.
55. D.L. Venton, K.L. Clessman, R.T. Chatterton Jr., T.L. Anderson, *Biochim. Biophys. Acta*, 797 (1984) 343.

56. D.L. Venton, E. Gudipati, in *Silanes, Surfaces and Interfaces*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1986, p.
57. F.W. Lampe, J.S. Snyderman, W.H. Johnston, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 3934.
58. D.E. Williams, T.J. Tangney, in *Silanes, Surfaces and Interfaces*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1986.
59. W. Hertl, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 1248.
60. T.G. Waddell, D.E. Leyden, M.T. de Bello, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 5303.
61. E. Grushka, E.J. Kikta Jr., *Anal. Chem.*, 49 (1977) 1004 A.
62. K.C. Vrancken, E. Casteleyn, K. Possemiers, P. Van Der Voort, E.F. Vansant, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89 (1993) 2037.
63. K.C. Vrancken, P. Van Der Voort, I. Gillis-D'Hamers, E. Vansant, P. Grobet, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88 (1992) 3197.
64. D.W. Sindorf, G.E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 3767.
65. B.A. Morrow, I.A. Cody, *J. Phys. Chem.*, 77 (1973) 1465.
66. S.P. Zhdanov, *Langmuir*, 3 (1987) 960.
67. J.B. Peri, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 3168.
68. F. Boccuzzi, S. Coluccia, G. Ghiotti, C. Morterra, A. Zecchina, *J. Phys. Chem.*, 82 (1978) 1298.
69. B.A. Morrow, I.A. Cody, L.S.M. Lee, *J. Phys. Chem.*, 80 (1976) 2761.
70. B.A. Morrow, I.A. Cody, L.S.M. Lee, *J. Phys. Chem.*, 79 (1975) 2405.
71. G. Ghiotti, E. Garrone, C. Morterra, F. Boccuzzi, *J. Phys. Chem.*, 83 (1979) 2863.
72. J.L. Koenig, in *Silanes, Surfaces and Interfaces*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1986, p.
73. V.M. Bermudez, *J. Phys. Chem.*, 75 (1971) 3249.
74. A. Burneau, O. Barris, J.P. Gallas, J.C. Lavalley, *Langmuir*, 6 (1990) 1364.
75. I. Tsuchiya, *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 4107.

76. V. Ya. Davydov, A.V. Kiselev, L.T. Zhuravlev, *Trans. Faraday Soc.*, 60 (1964) 2254.
77. T. Ishikawa, M. Matsuda, A. Yasukawa, K. Kandori, S. Inagaki, T. Fukushima, S. Kondo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92 (1996) 1985.
78. H.A. Benesi, A.C. Jones, *J. Phys. Chem.*, 63 (1959) 179.
79. L.R. Snyder, J.W. Ward, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 3941.
80. F.J. Boerio, L. Armogan, S.Y. Cheng, *J. Colloid Interface Sci.*, 73 (1980) 416.
81. J.B. Peri, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 2937.
82. A.J. Moulson, J.P. Roberts, *Trans. Faraday Soc.*, 57 (1961) 1208
83. J.A. Hockey, B.A. Pethica, *Trans. Faraday Soc.*, 57 (1961) 2247.
84. R.S. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 850.
85. H. Ishida, J.L. Koenig, *J. Colloid. Interface Sci.*, 64 (1978) 565.
86. H. Ishida, J.L. Koenig, *J. Colloid Interface Sci.*, 64 (1978) 555.
87. R.S.S. Murthy, J.P. Blitz, D.E. Leyden, *Anal. Chem.*, 58 (1986) 3167.
88. R.S.S. Murthy, D.E. Leyden, *Anal. Chem.*, 58 (1986) 1229.
89. J.J. Fripiat, J. Uytterhoeven, *J. Phys. Chem.*, 66 (1962) 800.
90. J.J. Fripiat, M.C. Gastushe, R. Brichard, *J. Phys. Chem.*, 66 (1962) 805.
91. M.L. Hair, W. Hertl, *J. Phys. Chem.*, 77 (1973) 2070.
92. C.C. Ballard, E.C. Broge, R.K. Iler, D.S. St. John, J.R. McWhorter, *J. Phys. Chem.*, 65 (1961) 20.
93. W. Hertl, M.L. Hair, *J. Phys. Chem.*, 75 (1971) 2181.
94. G.A. Galkin, A.V. Kiselev, V.I. Lygin, *Trans. Faraday Soc.*, 60 (1964) 431.
95. G.S. Carvajal, D.E. Leyden, G.R. Quinting, G.E. Maciel, *Anal. Chem.*, 60 (1988) 1776.
96. D.W. Sindorf, G.E. Maciel, *J. Phys. Chem.*, 87 (1983) 5516.
97. D.W. Sindorf, G.E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1487.
98. D.W. Sindorf, G.E. Maciel, *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 5208.
99. G.E. Maciel, D.W. Sindorf, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7606.
100. I-S. Chuang, G.E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 401.
101. C.A. Fyfe, Y. Zhang, P. Aroca, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 3252.

102. A. Kraus, M. Schneider, A. Gugel, K. Mullen, *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 763.
103. C.A. Fyfe, G.C. Gobbi, G.J. Kennedy, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 277.
104. R.S. Murthy, G.S. Carvajal, D.E. Leyden, in *Silanes, Surfaces and Interfaces*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1986, p.
105. C.E. Bronnimann, R.C. Zeigler, G.E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 2023.
106. J.R. Zimmerman, J.A. Lasater, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 1157.
107. S.F. Simpson, J.M. Harris, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 4649.
108. L. Nikiel, T.W. Zerda, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 4063.
109. L. Nikiel, B. Hopkins, T.W. Zerda, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 7458.
110. J. Goworek, W. Stefaniak, *Thermochim. Acta*, 286 (1996) 199.
111. P. Staszczuk, M. Jaraniec, R.K. Gilpin, *Thermochim. Acta*, 287 (1996) 225.
112. J.M. Jethmalani, W.T. Ford, *Langmuir*, 13 (1997) 3338.
113. J.F. Cain, E. Sacher, *J. Colloid. Interface. Sci.*, 67 (1978) 538.
114. L.N.H. Arakaki, C. Airoidi, *Quím. Nova*, 22 (1999) 246.
115. K.S.W. Sing, D.H. Everet, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 603.
116. D.A. McQuarrie, J.D. Simon, *Physical Chemistry, a molecular approach*, University Science Books, Sausalito, 1997.
117. L.M. Nunes, C. Airoidi, *Thermochim. Acta*, 328 (1999) 297.
118. H.M., Iamail, S.A.A. Mansour, M.I., Zaki, M.I., *Thermochim. Acta*, 202 (1992) 269.
119. T. Takei, E. Eriguchi, M. Fuji, T. Watanabe, M. Chikazawa, *Thermochim. Acta*, 308 (1998) 139.
120. T.J. Horr, J. Ralston, R. St. C. Smart, *Colloids Surf. A*, 63 (1992) 21.
121. M. Ito, K. Yamauchi, K. Matsuzawa, *Colloids Surf. A*, 74 (1993) 107.
122. K. Hamdani, K.L. Cheng, *Colloids Surf. A*, 63 (1992) 29.
123. M. Kosmulski, *J. Colloid Interface. Sci.*, 195 (1997) 395.
124. C.-G. Wu, J.Y. Chen, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 399.

125. J.-M. Planeix, B. Coq, L.-C. Menorva, P. Medina, *Chem. Commun.*, (1996) 2087.
126. K.-O. Hwang, T. Sasaki, *J. Mater. Chem.*, 8 (1998) 2153.
127. K.D. Behringer, J. Blümel, *Chem. Commun.*, (1996) 653.
128. M.R.M.C. Santos, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.*, 183 (1996) 416.
129. J. Brown, L. Mercier, T.J. Pinnavaia, *Chem. Commun.*, (1999) 69.
130. A.R. Cestari, C. Airoidi, *J. Colloid Interface. Sci.*, 195 (1997) 338.
131. C. Airoidi, M.R.M.C. Santos, *J. Mater. Chem.*, 4 (1994) 1479.
132. M.G. Fonseca, J.G.P. Espínola, S.F. Oliveira, L.C.R. dos Santos, A.G. de Souza, C. Airoidi, *Colloids Surf. A*, 133 (1998) 205.
133. J.G.P. Espínola, J.M.P. de Freitas, S.F. de Oliveira, C. Airoidi, *Colloids Surf. A*, 87 (1994) 33.
134. T.P. Lishko, L.V. Glushchenko, Y.V. Kholin, Z.N. Zaitsev, A.A. Bugaevskii, N.D. Donskaya, T.G. Shevchenko, *Russ. J. Phys. Chem.*, 65 (1991) 2996.
135. N.L. Dias Filho, Y. Gushikem, D.W. Franco, M.S. Schultz, L.C.G. Vasconcelos, *Colloids Surf.*, 141 (1998) 181.
136. E.F.S. Vieira, J. de A. Simoni, C. Airoidi, *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 2249.
137. J.C. Moreira, Y. Gushikem, *Anal. Chim. Acta*, 176 (1985) 263.
138. D.E. Leyden, G.H. Luttrell, *Anal. Chem.*, 47 (1975) 1612.
139. G.V. Kudryavtsev, V.M. Ivanov, G.V. Lisichkin, *Doklay Chem.*, 250 (1980) 39.
140. T. Suzuki, K.-I. Tsunoda, H. Akaiwa, *Chem. Letters*, (1994) 881.
141. G.V. Kudryavtsev, *Russ. J. Phys. Chem.*, 61 (1987) 468.
142. W. Wasiak, I. Rykowska, *J. Chromatogr. A*, 723 (1996) 313.
143. L.A. Belyakova, D. Yu. Lyashenko, *Russ. J. Gen. Chem.*, 67 (1997) 1321.
144. V.N. Zaitsev, Yu.V. Kholin, D.S. Konyaev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, (1993) 38
145. U. Pyell, G. Stork, *Fres. J. Anal. Chem.*, 343 (1992) 576.

146. G.M. Woltermann, V.A. Durante, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 1954.
147. V.V. Skopenko, T.A. Lishko, A.K. Sukhan, A.K. Trofimchuk, V.V. Trachevskii, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 26 (1981) 1331.
148. K.T. Den Bleyker, T.R. Sweet, *Chromatographia*, 13 (1980) 114.
149. D. Cauzzi, G. Predieri, A. Tiripicchio, R. Zanoni, C. Giori, *Inorg. Chim. Acta*, 221 (1994) 183.
150. C.R. Silva, I.C.S.F. Jardim, C. Airoidi, *HRC- J. High Res. Chromatogr.*, 22 (1999) 103.
151. V.V. Skopenko, A.K. Trofimchuk, V.N. Zaitsev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 27 (1982) 1458.
152. Yu.V. Kholin, V.N. Zaitsev, N.D. Donskaya, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 35 (1990) 891.
153. K. Terada, A. Inoue, J. Inamura, T. Kiba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50 (1977) 1060.
154. V.N. Zaitsev, A.K. Trofimchuk, *Soviet Progr. Chem.*, 50 (1984) 5.
155. V.V. Skopenko, T.P. Lishko, T.A. Sukhan, A.K. Trofimchuk, *Soviet Prog. Chem.*, 51 (1985) 5.
156. R.D. Voronina, G.V. Kudryavtsev, G.V. Lisichkin, V.K. Runov, *Russ. J. Phys. Chem.*, 59 (1985) 294.
157. A.M.P. Solozhenkin, Z.R. Baratova, O.A. Lisichkina, A.I. Semikopnyi, *Doklady Phys. Chem.*, 316 (1991) 147.
158. C. Airoidi, M.R.M.C. Santos, *J. Mater. Chem.*, 4 (1994) 1479.
159. O.A. Monteiro Jr., C. Airoidi, *J. Colloid Intef. Sci.*, 212 (1999) 212.
160. O.A. Monteiro Jr., C. Airoidi, *J. Biol. Macromol.*, 26 (1999) 119.
161. A. Estupinán, D. Sarmiento, A.M.B. de Gavis, *Rev. Colom. Quím*, 27 (1998) 31.
162. Isáza, A.E., Casafús, M.M., Ochoa, C.R., Martínez, C.T., Molina, C.S., *Rev. Colom. Quím*, 27 (1988) 83.
163. C. Airoidi, S.A.M. Critter, *Clays Clay Miner.*, 45 (1997) 125.
164. B.E. Reed, M.R. Matsumoto, *Sep. Sci. Technol.*, 28 (1993) 2179.
165. J.M. Rojo, E. Ruiz-Hitzky, J. Sanz, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 2785.

166. T. Kijima, H. Nakazawa, M. Kobayashi, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61 (1988) 4277.
167. N. Lahav, M. Lacher, S. Yariv, *J. Thermal Anal.*, 39 (1993) 1233.
168. S. Yariv, N. Lahav, M. Lacher, *J. Thermal Anal.*, 42 (1994) 13.
169. Y. Soma, M. Soma, Y. Furukawa, I. Harada, *Clays Clay Miner.*, 35 (1987) 53.
170. S. Yariv, A. Nasser, K.H. Michaelian, I. Lapidés, I. Deutsch, N. Lahav, *Thermochim. Acta*, 234 (1994) 275.
171. T. Kodama, S. Komarneni, *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 533.
172. M. Ogawa, K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 70 (1997) 2593.
173. E. Ruiz-Hitzky, *Anales Quím. Int. Ed.*, 93 (1997) 197.
174. E. Ruiz-Hitzky, *Adv. Mater.*, 5 (1993) 334.
175. K. Ohtsuka, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 2039.
176. S. Okuno, G.-E. Matsubayashi, *Inorg. Chim. Acta*, 233 (1995) 173.
177. D.J. Maia, O.L. Alves, M.-A. De Paoli, *Synth. Met.*, 90 (1997) 173.
178. B. Bonet, R. El Mejjad, M.-H. Herzog, D.J. Jones, J. Rosière, *J. Mater. Sci. Forum*, 91-93 (1992) 177.
179. G.L. Rosenthal, J. Caruso, S.G. Stone, *Polyhedron*, 13 (1994) 1311.
180. Y.-J. Liu, M.G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 2989.
181. M.G. Kanatzidis, R. Bissessur, D.C. De Groot, J.L. Schindler, C.R. Kannerwurf, *Chem. Mater.*, 5 (1993) 595.
182. A. De Stefanis, S. Foglia, A.A.G. Tomlinson, *J. Mater. Chem.*, 5 (1995) 475.
183. Y.J. Liu, D.C. De Groot, J.L. Schindler, C.R. Kannerwurf, M.G. Kanatzidis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1993) 593.
184. R. Bissessur, D.C. De Groot, J.L. Schindler, C.R. Kannerwurf, M.G. Kanatzidis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1993) 688.
185. J. Tudor, L. Willington, D.O'Hare, B. Royan, *Chem. Commun.*, (1996) 2031.
186. V.V. Guliants, J.B. Benziger, S. Sundaresan, *J. Catalysis*, 156 (1995) 298.

187. Y.-J. Liu, D.C. De Groot, J.L. Schindler, C.R. Kannewurf, M.G. Kanatzidis, *Adv. Mater.*, 5 (1993) 369.
188. L. Ouahab, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 1909.
189. R. Schöllhorn, *Chem. Mater.*, 8 (1996) 1747.
190. A. Sayari, V.R. Karra, J.S. reddy, I.L. Moudrakovski, *Chem. Commun.*, (1996) 411.
191. M. Ogawa, K. Kuroda, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 399.
192. R.A. Vaia, R. K. Teukolsky, E.P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 6 (1994) 1017.
193. K. Ohtsuka, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 2039.
194. C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel science*, Academic Press, New York, 1990.
195. T. Seckin, A. Gültek, Y. önal, E. Yakinci, I. Aksoy, *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 265.
196. H. Yang, N. Coombs, Ö. Dag, I. Solokov, G.A. Ozin, *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 1755.
197. Q. Huo, J. Feng, F. Schüth, G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 14.
198. J.V. Chivello, Z. Mao, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 1562.
199. J.V. Chivello, Z. Mao, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 1554.
200. K.I. Alder, D.C. Sherrington, *Chem. Commun.*, (1998) 131.
201. L.M. Liz-Marzán, M. Giersig, P. Mulvaney, *Chem. Commun.*, (1996) 731.
202. M.A. Harmer, Q. sun, M.J. Michalczyk, Z. Yang, *Chem. Commun.*, (1997) 1803.
203. K.D. Behninger, J. Blümel, *Chem. Commun.*, (1996) 653.
204. J. Wen, B. Dhandapani, S.T. Oyama, G.L. Wilkes, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 1968.
205. J. esquena, R. Pons, N. Azemar, J. Caelles, C. Solans, *Colloids Surf.*, 123-124 (1997) 575.
206. R. Lindberg, G. Sundholm, B. Pettersen, J. Sjöblom, S.E. Friberg, *Colloids and Surfaces*, 123-124 (1997) 549.
207. J.W. Aylott, D.J. Richardson, D.A. Russel, *Analyst*, 122 (1997) 77.
208. E.A. Baringer, H.K. Bowen, *Langmuir*, 1 (1985) 414.

209. D.J. Suh, T.-J. Park, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 1903.
210. V. Glezer, O. Lev, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 2533.
211. I. Ichinose, H. Senzu, T. Kunitake, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 1296.
212. D.T. On, L.L. Noc, L. Bonneviot, *Chem. Commun.*, (1996) 299.
213. M. Adrianainarivelo, R.J.P. Corriu, D. Leclercq, P.H. Mutin, A. Vioux, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 279.
214. D.C.M. Dutoit, M. Schneider, P. Fabrizioli, A. Baiker, *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 271.
215. G. Ennas, A. Musinu, G. Piccaluga, D. Zedda, *Chem. Mater.*, 10 (1998) 495.
216. G. Tavcar, K. Kalcher, B. Ogorevc, *Analyst*, 122 (1997) 371.
217. S. Bharathi, O. Lev, *Chem. Commun.*, (1997) 2303.
218. A. Martino, S.A. Yamanaka, J.S. Kawola, D.A. Loy, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 423.
219. T. Sato, D. Brown, B.F.G. Johnson, *Chem. Commun.*, (1997) 1007.
220. Y. Ikeda, A. Tanaka, S. Kohjiya, *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 1497.
221. K.F. Mongey, J.G. Vos, B.D. Mac Craith, C.M. Mc Donagh, C. Coats, J.J. Mc Garvey, *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 1473.
222. R. Signonini, M. Zerbeto, M. Meneghetti, R. Bozio, M. Maggini, C. De Faveri, M. Prato, G. Scorrano, *Chem. Commun.*, 7 (1997) 1473.
223. A. Kraus, M. Schneider, A. Gügel, K. Müllen, *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 763.
224. L.L. Beecroft, C.K. Ober, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 1302.
225. G.G. Almond, R.K. Harris, K.R. Franklin, *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 681.
226. A.C. Makrides, M. Turner, J. Slaughter, *J. Colloid Interface Sci.*, 73 (1980) 345.
227. J. Döring, G. Lagaly, *Clay Miner.*, 28 (1993) 39.
228. K. Beneke, G. Lagaly, *Amer. Miner.*, 68 (1983) 818.
229. K. Beneke, H.-H. Kruse, G. Lagaly, *Z. anorg. Allg. Chem.*, 518 (1984) 65.

230. K. Beneke, P. Thiesen, G. Lagaly, *Am. Miner.*, 34 (1995) 900.
231. K. Beneke, G. Lagaly, *Amer. Chem.*, 74 (1989) 224.
232. J. Döring, G. Lagaly, K. Beneke, I. Dékány, *Colloids Surf.*, 71 (1993) 219.
233. R.A. Assink, B.D. Kay, *Colloids Surf. A*, 74 (1993) 1.
234. J. Cihlár, *Colloids Surf. A*, 70 (1993) 239.
235. G. Öye, F.O. Libnau, J. Sjöblom, S.E. Friberg, *Colloids Surf. A*, 124-124 (1997) 329.
236. M. Ogawa, T. Igarashi, K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 70 (1997) 2833.
237. R. Makote, M.M. Collinson, *Chem. Commun.*, (1998) 425.
238. M. Ogawa, *Langmuir*, 11 (1995) 4639.
239. M. Dubois, Th. Gulik-Krzywicki, B. Cabane, *Langmuir*, 9 (1993) 673.
240. R.A. Vaia, R.K. Teukolsky, E.P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 6 (1994) 1017.
241. M. Ogawa, *Langmuir*, 13 (1997) 1853.
242. R. Krishnamoorti, R.A. Vaia, E.P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 8 (1996) 1728.
243. A. Matijasic, A.-C. Voegtlin, J. Pataron, J.L. Guth, L. Huve, *Chem. Commun.*, (1996) 1123.
244. B. Chakraborty, A.C. Pulikottil, S. Das, B. Viswanathan, *Chem. commun.*, (1997) 911.
245. M.H. Lim, C.F. Blanford, A. Stein, *Chem. mater.*, 10 (1998) 467.
246. A. Corma, Q. Kan, F. Rey, *Chem. Commun.*, (1998) 579.
247. M. Ogawa, *Chem. Commun.*, (1996) 1149.
248. A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B.F. Chmelka, *Science*, 261 (1993) 1299.
249. P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Science*, 271 (1996) 1267.
250. N. Ugalappan, Neeraj, B.V.N. Raju, C.N.R. Rao, *Chem. Commun.*, (1996) 2243.

251. A. Shimojima, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 70 (1997) 2847.
252. M.E. Brown, *Introction to thermal analysis*, Chapman and Hall, New York, 1988.
253. E.S. Freeman, B. Carrol, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 394.
254. H.H. Horowitz, G. Metzger, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 1464.
255. R.N. Rogers, L.C. Smith, *Thermochim. Acta*, 1 (1970) 1.
256. J. Zsakó, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 2406.
257. J. Blazejowski, *Thermochim. Acta*, 76 (1984) 359.
258. R.F. de Farias, O.A. de Oliveira, H. Scatena Jr., F.M. de M. Borges, A.O. da Silva, *Quím. Nova*, 21 (1998) 164.
259. H. Langfelderová, M. Linkesova, P. Ambrovie, <sup>a</sup> Riedlmajerová, J. *Thermal Anal.* , 35 (1989) 857.
260. S.B. Kanungo, S.K. Mishra, *Thermochim. Acta*, 241 (1994) 171.
261. J. Straszko, M. Olszak-Humienik, J. Mozejko, *Thermochim. Acta*, 292 (1997) 145.
262. B.V. L'vov, *Thermochim. Acta*, 315 (1988) 145.
263. B.V. L'vov, A.V. Novichikhin, A.O. Dyakov, *Thermochim. Acta*, 315 (1998) 135.
264. G. Munteanu, L. Ilieve, D. Andreeva, *Thermochim. Acta*, 291 (1997) 171.
265. B.V. L'vov, *Thermochim. Acta*, 303 (1997) 161.
266. C. Li, Y.-W. Chen, *Thermochim. Acta*, 256 (1995) 457.
267. J.-S. Liu, X.-C. Zeng, A-M. Tian, Y. Deng, *Thermochim. Acta*, 231 (1994) 39.
268. M.J. Starink, A-M. Zahra, *Thermochim. Acta*, 292 (1997) 159.
269. R.E. Lyon, *Thermochim. Acta*, 297 (1997) 117.
270. J. Zsakó, *J. Therm. Anal.*, 47 (1996) 1679.
271. S. Vyazovkin, *J. Therm. Anal.*, 49 (1997) 1493.
272. P. Budrugaec, E. Segal, *Thermochim. Acta*, 260 (1995) 75.
273. J.P. Elder, *Thermochim. Acta*, 171 (1990) 77.

274. C. Popescu, E. Segal, *Thermochim. Acta*, 76 (1984) 387.
275. D. Pananakis, E.W. Abel, *Thermochim. Acta*, 315 (1998) 107.
276. A. Mianowski, *Thermochim. Acta*, 241 (1994) 213.
277. J. Llópiz, M.M. Romero, A. Jerez, Y. Laureiro, *Thermochim. Acta*, 256 (1995) 205.
278. T. Ozawa, *Thermochim. Acta*, 203 (1992) 159.
279. J.P. Elder, *Thermochim. Acta*, 272 (1996) 41.
280. Y.Fu., R.L. Elsenbaumer, *Chem. Mater.*, 6 (1994) 671.
281. J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid St. Chem.*, 18 (1988) 259.
282. Neeraj, C.N.R. Rao, *J. Mater. Chem.*, 8 (1998) 1631.
283. N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1995.
284. W.A. Bueno, *Manual de Espectroscopia Vibracional*, McGraw-Hill, 1990.
285. H. Marsmann, in *NMR Basic Principles and Progress*, vol. 17, Oxygen-17 and Silicon-29., Springer-Verlag, Heidelberg, 1981.
286. R.F. de Farias, C. Airoidi, *J. Thermal Anal.*, 53 (1998) 751.
287. R.F. de Farias, L.M. Nunes, C. Airoidi, *J. Thermal Anal.*, (2000), no prelo.
288. H.A. Flaschka, *EDTA titrations*, 2<sup>TH</sup> Ed., Pergamon Press, New York, 1964.
289. A.W. Coats, P. Redfern, *Nature*, 68 (1964) 201.
290. Prinsloo, A.M. Heyns, R. Ehrl, K.-J. Range, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 34 (1997) 881.
291. D. Wang, R. Yu, N. Kumada, N. Kinomura, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 2008.
292. V. Luca, T.L. Hanley, N.K. Roberts, R.F. Howe, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 2089.
293. N. Sakai, R. Wang, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Langmuir*, 14 (1998) 5918.

294. K. Ianagisawa, Y. Yamamoto, Q. Feng, N. Yamasaki, *J. Mater. Res.*, **13** (1998) 825.
295. T.J. Bastow, H.J. Whitfield, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 3518.
296. E. Scolan, C. Sanchez, *Chem. Mater.*, **10** (1998) 3217.
297. J. Ovenstone, K. Yanagizawa, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 2770.
298. C.-C., Wang, J.Y. Ying, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 3113.
299. J.L. Deiss, P. Anizan, S. El Hadigui, C. Wecker, *Colloids Surf. A.*, **106** (1996) 59.
300. H. Zhang, J.F. Banfield, *J. Mater. Chem.*, **8** (1998) 2073.
301. S.H. Elder, Y. gao, X. Li, J. Liu, D.E. McCready, C.F. Windisch Jr., *Chem. Mater.*, **10** (1998) 3140.
302. S. Yin, Y. Inoue, S. Uchida, Y. Fujishiro, T. Sato, *J. Mater. Res.*, **13** (1998) 844.
303. C.R. Rao, J. Gopalakrishnan, *New Directions in Solid State Chem.*, Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
304. L. Martínez, R.F. de Farias, U. Arnold, U. Schuchardt, C. Airoidi, 23<sup>a</sup> Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, MG, 2000.
305. Antonelli, D.M. and Ying, J.Y., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 426 (1996).